

Die chemische Analyse.

Sammlung von Einzeldarstellungen auf dem
Gebiete der chemischen, technisch-chemi-
schen und physikalisch-chemischen Analyse.

Unter Mitwirkung von Prof. Dr. Abderhalden-Berlin, Prof. Dr. Ahrens-Breslau, Prof. Dr. Autenrieth-Freiburg, Prof. Dr. Biltz-Kiel, Dr. Birekenbach-Ludwigshafen, Priv.-Doz. Dr. Börmstein-Berlin, Prof. Dr. Böttger-Leipzig, Prof. Dr. Bredig-Zürich, Prof. Dr. Brunck-Freiburg, Geh.-Rat Prof. Dr. v. Buchka-Berlin, Geh.-Rat Prof. Dr. Claassen-Aachen, Hofrat Dir. Dr. Daffert-Wien, Prof. Dr. Dehnstedt-Hamburg, Dir. Priv.-Doz. Dr. Dieterich-Heidenburg, Prof. Dr. Ditz-Prag, Prof. Donath-Brünn, Prof. Dr. Ehler-Heidelberg, Priv.-Doz. Dr. Ephraim-Bern, Prof. Dr. Eschweiler-Hannover, Priv.-Doz. Dr. Jng. A. Fischer-Aachen, Priv.-Doz. Dr. Großmann-Berlin, Prof. Dr. Guéblier-Erlangen, Prof. Dr. Haber-Karlsruhe, Prof. Dr. Herz-Breslau, Prof. Dr. Herzog-Karlsruhe, Prof. Dr. Hinrichsen-Berlin, Prof. Dr. König-Brünn, Prof. Dr. Jannasch-Heidelberg, Prof. Dr. Jordis-Erlangen, Prof. Dr. Kippenberger-Bonn, Prof. Dr. v. Konek-Pest, Prof. Dr. de Koninck-Lüttich, Prof. Dr. F. W. Küster-Charlottenburg, Dr. Lewkowitsch-London, Prof. Dr. Lottermoser-Dresden, Geh. Rat Prof. Dr. Marckwald-Berlin, Prof. Dr. Massot-Krefeld, Prof. Dr. H. Meyer-Prag, Prof. Dr. B. J. Meyer-Berlin, Prof. Dr. Neuberg-Berlin, Prof. Dr. Neumann-Darmstadt, Dir. Nissenson-Stolberg, Dir. Dr. Paessler-Freiburg, Geh.-Rat Prof. Dr. Preskauer-Berlin, Dr. Roth-Cöthen, Prof. Dr. Ruff-Danau, Prof. Dr. Rupp-Königsberg, Prof. Dr. Schmidt-Stuttgart, Priv.-Doz. Dr. Stähler-Berlin, Hofrat Prof. Dr. Stoklasa-Prag, Dr. Teichert-Memmingen, Priv.-Doz. Dr. Ubbelohde-Karlsruhe, Prof. Ulrich-Brünn, Prof. Ulzer-Wien, Prof. Dr. Vortmann-Wien, Prof. Dr. Wegscheider-Wien, Geh.-Rat Prof. Dr. Will-Berlin, Prof. Dr. Wislicenus-Tharandt, Prof. Dr. Wöhler-Karlsruhe, Priv.-Doz. Dr. Gertrud Woker-Bern und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

Dr. B. M. Margosches,

Privatdozent an der Deutschen Technischen Hochschule Brünn

***XI./XII. Band:**

Die Katalyse.

Die Rolle der Katalyse in der analytischen Chemie.

Privatdoz. Dr. Gertrud Woker,

Universität Bern.

I. Allgemeiner Teil.

STUTTGART.

VERLAG VON FERDINAND ENKE

1910

Die Katalyse.

Die Rolle
der Katalyse in der analytischen Chemie.

Von

Privatdoz. Dr. Gertrud Woker,

Universität Bern

I. Allgemeiner Teil.



STUTT GART.

VERLAG VON FERDINAND ENKE.

1910.

Alle Rechte, insbesondere das der Uebersetzung, vorbehalten.

Druck der Union Deutsche Verlagsgesellschaft in Stuttgart.

Vorwort.

Ein analytisch-chemisches Werk, das so modern und großzügig angelegt ist wie „Die chemische Analyse“, konnte bei der Auswahl seiner Einzeldarstellungen nicht vorübergehen an dem Gebiet der Katalyse, jenem Gebiet, das, heute im Vordergrund des Interesses stehend, eine beinahe fieberhaft eifrige Bearbeitung von allen Seiten erfährt. Wo sich für die heterogensten Wissenszweige, wie technische und medizinische Disziplinen, eine von Tag zu Tag reicher erscheinende Fundgrube eröffnet hat, da war zu erwarten, daß auch die analytische Chemie nicht leer ausgehen würde.

Ich habe nun aus diesem Grunde im folgenden versucht, die Fragen der Katalyse und ihre Nutzenanwendung dem Analytiker näher zu bringen — nicht ohne Kenntnis der Schwierigkeiten, die der Lösung der schönen Aufgabe entgegenstanden. Nicht zum wenigsten lagen Schwierigkeiten darin, daß die verwirrend mannigfaltigen katalytischen Erscheinungen noch niemals in übersichtlicher Weise zu einem einheitlichen Gesamtbild zusammengestellt worden sind, aus welchem das analytisch Wichtige sich leicht hätte herauslesen lassen. Denn die zusammenfassenden Darstellungen, welche auf diesem Gebiete zurzeit vorhanden sind, wie Ostwalds Vortrag „Ueber Katalyse“ (1902), „Die Elemente der chemischen Kinetik“ von Bredig (1902), „Die Lehre von der Reaktionsbeschleunigung durch Fremdstoffe“ von Herz (1906), „Die induzierten Reaktionen“ von Skrabal (1908), „Die Katalyse in der Medizin“ von Schade (1907) und „La catalisi nelle industrie chimiche“ von Falciola (1908) sind mir zwar wertvolle Ratgeber gewesen, aber das erdrückende katalytische Tatsachenmaterial hat in den genannten Zusammenfassungen doch nur zu einem relativ kleinen Teil berücksichtigt werden können.

Ich habe es mir daher angelegen sein lassen, soweit es nur irgend mit dem Raum einer Einzeldarstellung und mit dem analytischen Charakter der Sammlung vereinbar war, im vorliegenden Bei-

trage der Katalyse im allgemeinen gerecht zu werden. Ich bitte den Leser um Nachsicht, wenn dabei die allgemeine Basis, aus welcher der bald erscheinende „*spezielle Teil*“ herauswächst, ein wenig breit angelegt ist. Es widerstrebte mir jedoch ebenso sehr, als es mir dem Geist dieser „Sammlung“ zuwiderzulaufen schien, den Analytiker nur auf das isolierte Stück Land seiner engsten Interessensphäre zu führen. Zudem ist im Bereich der Katalyse selbst den scheinbar von der analytischen Chemie entferntesten Stellen ein Fleckchen fruchtbaren Landes für diese abzugewinnen, und ich habe im vorliegenden „*allgemeinen Teil*“ der Arbeit nicht versäumt, bei jeder Gelegenheit auf solche analytisch bemerkenswerte Stellen hinzuweisen. Das umfangreiche Kapitel: „Den katalytischen verwandte Erscheinungen“ hätte seinem Inhalt nach sogar fast ebensogut in den analytischen Teil gepaßt. So hoffe ich, daß dem Analytiker jeder Richtung — nicht zum wenigsten auch dem der technisch- oder physiologisch-chemischen — der vorliegende „*allgemeine Teil*“, der in seiner Vollständigkeit erst das Verständnis des Ganzen und den Kontakt mit den Nachbargebieten ermöglicht, von Nutzen sein wird; und ich gebe dem Wunsche Ausdruck, daß es mir gelungen sein mochte, den Analytiker auch in jenen Gebieten für die Katalyse zu interessieren, die ohne irgend welche sichtbare Beziehungen zur analytischen Chemie zu vertragen, doch zur Fundamentierung des analytischen Teils unbedingt notwendig waren. Denn losgelöst von dem allgemein Wissenswertem über die Katalyse würde der analytische Teil in der Luft schweben. Es würde höchstwahrscheinlich das Verständnis für den Gesichtspunkt fehlen, nach welchem in eben diesem „*speziellen Teil*“, über dessen Plan und Inhalt das diesem beigegebene Vorwort orientieren wird, die verschiedenartigsten Methoden der Analyse behandelt worden sind. Da mir aber gerade unter den allgemeinen Gesichtspunkten, die in den Wirrwar der wissenschaftlichen Spezialinteressen gleichsam zentralisierend einzugreifen vermögen, keiner von solcher Tragweite zu sein scheint, wie der der Katalyse, so habe ich denselben in dem vorliegenden Beiträge der Sammlung: „Die chemische Analyse“ gründlich in Erörterung gezogen.

Daß es gerade die analytische Chemie ist, die zu den ersten Disziplinen gehört, welche eine Bearbeitung in der angegebenen Richtung zuläßt, entspricht durchaus der historischen Tradition. Hatte sie

doch unbewußt den Gedanken der Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeit, wie er bei de Saussure und Liebig aufblitzte, in manchen ihrer Vorschriften noch zu einer Zeit bewahrt, da die Lehre von der Katalyse ganz verfahren war, und bis zu der Zeit, da Ostwald sein Meisterstück vollbrachte, indem er den großen katalytischen Sumpf in ein Zentrum der chemischen Kultur verwandelte.

Zum Schluß möchte ich noch darauf hinweisen, daß dem „*speziellen Teil*“ Nachträge zu den einzelnen Kapiteln des „*allgemeinen Teiles*“ beigegeben werden, damit in den beiden Bänden zusammen das katalytische Tatsachenmaterial nach Möglichkeit vollständig und bis in die jüngste Zeit hinein Berücksichtigung gefunden hat¹⁾.

Ich schulde dem Herausgeber dieser Sammlung, Herrn Privatdozenten Dr. Margosches, den herzlichsten Dank dafür, daß er mir durch seine lebenswürdige Aufforderung, einen Beitrag für „Die chemische Analyse“ zu liefern, Gelegenheit gegeben hat, ein solch reiches Gebiet wie das der Katalyse eingehend zu bearbeiten. Nicht minder herzlich danke ich dem Herrn Herausgeber für die vielen wertvollen Ratschläge und wichtigen Anregungen, für die freundliche Uebnahme der Herstellung des Autorenregisters und die gründliche Durchsicht der Korrekturbogen, wie überhaupt für die tatkräftige Förderung nach jeder Richtung hin, welche er mir während der Abfassung der vorliegenden Arbeit hat zu teil werden lassen. Ebenso ist die Unterzeichnete Herrn Dr. Enke für die große Liberalität, mit welcher er eine so außerordentliche Ueberschreitung des ursprünglich für diese Arbeit vorgesehenen Raumes gewährt hat, zum wärmsten Danke verpflichtet.

¹⁾ Die Unterzeichnete erlaubt sich, die Herren Autoren höflichst zu bitten, ihr Separatabzüge von Arbeiten, welche das Gebiet der Katalyse tangieren, gefälligst zur Verfügung zu stellen, falls die betreffenden Arbeiten in dem vorliegenden *allgemeinen Teil* nicht schon berücksichtigt worden sind. Die fast unüberschaubare Zahl der einschlägigen Publikationen, verbunden mit dem Umstand, daß sich sehr oft die Beschreibung einer katalytischen Erscheinung unter einem Titel verbirgt, der hierauf durchaus nicht schließen läßt, bringt es mit sich, daß, selbst bei gründlichster Sichtung der Literatur, wichtige Arbeiten übersehen werden können. Um diesen Fehler auf einen möglichst geringen Betrag herabzusetzen, ist der freundlichen Hilfe der Herren Autoren selbst nicht zu entraten. Im voraus den besten Dank für jede Angabe, welche die vorliegende Arbeit bereichert.

Notiz zu den Zitaten.

Die in dem vorliegenden „*allgemeinen Teil*“ angeführten Literaturangaben sind in der für die Sammlung „*Die chemische Analyse*“ üblichen und ohne weiteres verständlichen Form gekürzt worden. Mit Rücksicht darauf, daß nicht alle Bibliotheken eine methodisch durchgeführte Ordnung der Zeitschriften im Sinne einer Reihenfolge besitzen, sei jedoch, um Mißverständnissen vorzubeugen, darauf hingewiesen, daß die *Annales de chimie* Vorläufer der *Annales de chimie et de physique* sind. Daher sind alle auf die *Annales de chimie* bezüglichen Angaben unter *Ann. Chim. Phys.* [1] zitiert worden. In gleicher Weise wurde auch bei anderen Zeitschriften einheitlich nach Reihenfolgen zitiert.

G. W.

Inhaltsübersicht.

	Seite
Vorwort	5—7
I Geschichtliche Einleitung	11—38
II. Die Theorien der Katalyse	38—132
Nägels Hypothese und die Resonanztheorien in der Katalyse	60—64
Die Theorien einer Molekülzerlegung durch den Katalysator (der Katalysator als Medium größerer Reaktionsfähigkeit)	64—77
Der Katalysator als kondensierendes Agens	77—81
Die Rolle der Diffusion in der Katalyse	81—98
Der Erklärungsversuch der Katalysatorwirkung durch Hilfsaffinitäten	98—102
Der Erklärungsversuch der Katalysatorwirkung durch die Annahme einer intramolekularen Umlagerung („Allotropisierung“, „Formänderung“)	108—105
Die Erklärung der Katalysatorwirkung durch Vermehrung der Ionen der reagierenden Stoffe	106—117
Die Theorie der Zwischenreaktionen	117—132
III. Definition und Gesetze der Katalyse	132—221
Das Proportionalitätsgesetz	139—146
Katalytische Gesetzmäßigkeiten bei polymolekularen Reaktionen	146—151
Anomalien bei fermentativen Katalysen (falsche Gleichgewichte usw.)	152—163
Das Gesetz von Schütz	163—165
Die Definition der Katalyse	165—170
Die Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der Konzentration der reagierenden Substanzen und dem Widerstand der Reaktionsbahn	170—175
Die Beeinflussung der Reaktionsbahn durch den Katalysator	175—207
Autokatalyse	207—221
IV. Den katalytischen verwandte Erscheinungen	221—307
Induktionen höherer Ordnung und negative Induktionen	297—307
V. Die negative Katalyse	308—368
Worauf beruht die Wirkung negativer Katalysatoren?	328—346
Die Bedeutung des Wassers bei Reaktionsverzögerungen	347—357
Verzögerung durch reaktionseigene Endprodukte	357—360
Reaktionsverzögerungen physikalischer Natur (Viskosität, „toter Raum“, lichtabsorbierende Stoffe)	360—362
Weitere Beispiele aus dem Gebiet der negativen Katalyse	362—367
Zusammenfassung	367—368

	Seite
VI. Physikalische Faktoren in der Katalyse	368—454
Die durch Oberflächenspannung, Binnendruck, Elektrostriktion usw. bedingten Mediumveränderungen, welche die Reaktions- geschwindigkeit beeinflussen	368—379
Einflüsse von seiten der Gefäßwand	380—385
Die Beschleunigung chemischer Reaktionen durch Licht	386—417
Beziehungen zur Wärme	418—429
Einfluß des Druckes	430—436
Elektrische Einflüsse	437—453
Zusammenfassung	453—454
VII. Konstitutive Einflüsse in der Katalyse	455—519
Einfluß der Natur des Katalysators	455—481
Einfluß des Mediums	481—484
Einfluß der Natur der Reagentien	484—490
Die sterische Hinderung	490—506
Die stereochemische Spezifität der Fermente	507—519
Zusammenfassung	519
VIII. Die katalytischen Wechselwirkungen	519—558
Aktivierung eines Katalysators durch einen nicht oder wenig katalysierenden Fremdstoff	521—536
Negative Aktivierungen	536—537
Aktivierung zweier positiver Katalysatoren	537—558
Die Wechselwirkung zwischen positiven und negativen Kata- lysatoren	553—558
Zusammenfassung	558
IX. Katalyse und Reversibilität	559—577
Zusammenfassung	577
Schlußwort	578—581
Sachregister	582—618
Autorenregister	619—645

I. Geschichtliche Einleitung.

Die Geschichte der katalytischen Phänomene — d. h. nach Ostwalds Definition, jener Erscheinungen der Geschwindigkeitsveränderung chemischer Reaktionen durch den Zusatz fremder, unter den Endprodukten der Reaktion nicht erscheinender Substanzen — ist eng verknüpft mit der Geschichte der stofflichen Veränderungen überhaupt; denn es ist fast unmöglich, sich eine chemische Umsetzung vorzustellen, bei welcher eine derartige Beteiligung reaktionsfremder Substanzen ausgeschlossen wäre. Selbst die nach Leblancs Versuchen in sehr kleinen Bruchteilen einer Sekunde¹⁾ verlaufenden Ionenreaktionen können eine Beeinflussung ihrer Geschwindigkeit erfahren, wenn auch nur eine negative.

Es ist daher nichts Wunderbares, daß schon die frühesten technischen Prozesse, die den Menschen bekannt waren, zugleich die erste unbewußte Nutzbarmachung der Katalyse bedeuten.

Die alkoholische Gärung, die Essigbereitung aus alkoholischen Flüssigkeiten, der bakterielle Küpenprozeß der Indigoblaufarbung führen ins Altertum zurück, ohne daß man zu jener Zeit ein theoretisches Verständnis für diese Prozesse gewann. Aber auch solche Vorgänge, bei denen nicht ein bakterielles Enzym als Reaktionsbeschleuniger fungiert, waren zweifellos bei den alten Völkern heimisch. Schon die Araber wussten um die Bildung des Schwefeläthers durch Destillation von Alkohol mit Schwefelsäure²⁾.

Der Begriff der „Reaktionsbeschleunigung“ ist allerdings den chemischen Vorschriften der Alten fremd. Dagegen findet er sich deutlich ausgesprochen in den Schriften des *Pseudo*-Geber, der die beschleunigende Wirkung eines Salpeterzusatzes bei der Reingewinnung des Goldes durch ein Kupellationsverfahren erwähnt, sowie um die Wende des 18. Jahrhunderts bei Mrs. Fulhame und v. Arnim³⁾, und mit der Ostwaldschen Definition der Katalyse deckt sich geradezu

¹⁾ Zitiert nach Skrabal, Oesterr. Chem.-Ztg. 10 (1907) 16.

²⁾ Vgl. Vogel, Ueber die Umwandlung der Starke und anderer Körper in Zucker, Gilberts Journal 42 (1812) 123

³⁾ Vgl. S. 38 u. 437.

die Auffassung von Théodore de Saussure über den Einfluß des Klebers auf die Zersetzung der Stärke durch Wasser. In seiner am 17. Dezember 1818 der Royal Society vorgetragenen Abhandlung: „*Observations sur la decomposition de l'amidon par l'action de l'air et de l'eau*“¹⁾ kommt de Saussure wörtlich zu dem Resultat, daß der Kleber den Prozeß der Starkezersetzung durch Wasser, der auch von selbst, nur viel langsamer erfolgt, beschleunigt. Im Jahr 1843, als Berzelius schon den Begriff der Katalyse formuliert hatte, erwähnen ferner Reiset und Millon²⁾, daß bei der Zersetzung des salpetersauren Harnstoffs bei Gegenwart von Platin sich während der ersten Periode die Wirkung des Platin auf einen beschleunigenden Einfluß beschränkt³⁾. Auch Liebig⁴⁾ hat zweifellos die Bedeutung der Reaktionsbeschleunigung für die Katalyse klar erkannt.

Wenn man von der Aetherbildung, der Schwefelsäuredarstellung, manchen Fermentreaktionen und vereinzelt anderen katalytischen Vorgängen, die schon seit alters bekannt sind, absieht, so kann man die Anfänge einer systematischen Forschung auf dem Gebiet der Katalyse in das Ende des 18. Jahrhunderts verlegen.

Die erste neue katalytische Beobachtung, deren Tragweite man jedoch erst viel später — nachdem die Sache mehrere Male wiederentdeckt worden war — erkannte, wurde im Jahr 1781 von dem französischen Pharmazeuten Parmentier gemacht⁵⁾ und in seiner Pharmacopée (S. 361) erwähnt. Derselbe entdeckte, daß Kartoffelstärkemehl, das mit weinsteinsaurem Kalium und destilliertem Wasser einige Monate stehen geblieben war, einen Zuckergeschmack angenommen hatte und daß der Zuckergeschmack besonders ausgeprägt auftrat, wenn dem

¹⁾ De Saussure, Ann. Chim. Phys. [2] 11 (1819) 879; Schweiggers Beitr. z. Chem. u. Physik 27 (1819) 801

²⁾ Reiset u. Millon, Ueber die durch Kontakt bewirkten chemischen Erscheinungen, Compt. rend 19, 5. Juni 1843.

³⁾ Es ist interessant, daß diese Beschleunigung von Reiset und Millon gleichsam als eine Katalyse zweiten Ranges betrachtet wird, denn nachdem sie darauf hingewiesen hatten, daß bei höherer Temperatur bei Platinegegenwart aus dem salpetersauren Harnstoff andere Produkte entstehen als ohne das Platin, fügen sie hinzu: „Die katalytische Kraft erhält also in dieser letzteren Periode ihren ganzen eigentümlichen Einfluß wieder.“

⁴⁾ Liebig, Ann. Chem. 30 (1839) 261; Ann. d. Physik [2] 48 (1839) 106; Journ. f. prakt. Chem. 18 (1839) 129

⁵⁾ Einige Jahre später (1785) wurde von Irvine (zitiert nach Payen u. Persoz, Ann. Chim. Phys. [2] 53 (1838) 78) die Versuckerung der Stärke durch Malzaussug beobachtet.

Weinstein Essigsäure beigemischt wurde. Auch Fourcroy erwähnt in seinen Kollegien (gedruckt 1801) eine hierher gehörige Erscheinung: „*J'ai plusieurs fois remarqué, qu'une dissolution de gomme dans l'eau où l'on fait passer du gaz muriatique oxygéné, prenait une saveur sucrée, mêlée d'une forte amertume*“¹⁾. Außer Wuttig²⁾ und Pfaff³⁾, auf deren Arbeiten hier verwiesen sei, hat dann den Verzuckerungsprozeß der Stärke auch ein deutscher Chemiker unter den Händen gehabt, dessen genialem Spürsinn die Auffindung und Nutzbarmachung von mindestens einem halben Dutzend der wichtigsten katalytischen Erscheinungen geglückt ist. Es ist Döbereiner⁴⁾, der im Jahr 1808, während seiner Bayreuther Zeit, Versuche anstellte über die von anderen bezweifelte Gärungsfähigkeit der Stärke und über das Wesen der Gärung selbst. Er fand, daß bei 25–30° R. die in Wasser gelöste und mit dem „Ferment“ versetzte Stärke in alkoholische Gärung geriet, und deutete die Alkoholbildung durch die Annahme, daß sich bei diesem Prozeß die Stärke erst in Zucker verwandle. Und als dann 3 Jahre später der Adjunkt der Petersburger

¹⁾ Auch Vogel, Schweiggers Beitr. z. Chem. u. Physik 5 (1812) 80, weist auf ähnliche Stellen bei Fourcroy hin, und Schweigger bemerkt hierzu, daß es schon lange bekannt sei, daß beim Malzen des Getreides der Kleber teilweise ausgeschieden werde, indem er den Kern bildet, das Stärkemehl aber sich in Zucker verwandelt. Vgl. ferner hierüber Schweiggers Bemerkungen in seiner Zeitschrift Beitr. z. Chem. u. Physik 5 (1812) 99: „Zur Geschichte der Erfindung des Stärkemehlzuckers“, wo er die Reklamation eines H. Cadet de Gassicourt [Schreiben „an den Redakteur des Moniteur N. 150 (1812) dieses Blattes“ (zitiert nach Schweigger, loc. cit. diese Fußnote)] bespricht, welcher auf die Priorität der Franzosen in bezug auf die Verzuckerung der Stärke durch Säuren hinweist. Schweiggers Bedenken gegen Parmentiers Priorität, daß nämlich Kirchoff, Schweiggers Beitr. 4 (1812) 112, und Vogel mit Weinstein und Essigsäure gerade keinen Zucker erhalten hätten, ist hinfällig geworden, seit de Saussure (loc. cit.) gezeigt hat, daß selbst Wasser allein diese Umwandlung zu bewerkstelligen vermag. Um so mehr mußte also die Essigsäure, von deren die Zuckerbildung begünstigendem Einfluß ja schon Parmentier selbst Notiz nimmt, während einiger Monate imstande sein, die Verzuckerung auszuführen.

²⁾ Anonyme Mitteilung, Hermbst. Bull. 10 (1812) 345; vgl. auch Vogel, Gilberts Journal 42 (1812) 128. Vogel weist darauf hin, daß es zwischen Wuttig und Kirchoff streitig sei, wer von ihnen zuerst auf den Gedanken kam, Weizenstärke mit schwefelsäurehaltigem Wasser zu behandeln.

³⁾ Siehe Pfaffs System der Materia medica unter Stärke, z. B. 6 (1821) 87, wo Pfaff andeutet, daß die Zuckerbildung auf einer Oxydation der Stärke beruhe.

⁴⁾ Vgl. Schweiggers Bemerkungen über die Gärung im Bd. 10 (1814) 310 seines Jahrbuchs, und „über Gärung“: Schreiben Döbereiners an Schweigger, Ebenda 8 (1813) 219, 11 (1824) 457.

Akademie, Kirchhoff¹⁾, dieser seine Versuche über die Zuckerbildung aus Stärke vorlegte²⁾, da gehörte Döbereiner zu den ersten, die jene Untersuchung nachprüften und bestätigten. Er war es auch, der gleich nach der Kirchhoffschen Entdeckung ein vorteilhaftes Verfahren für die Gewinnung des Zuckers aus Stärke bei der Hand hatte, und man muß erstaunt sein, wie abgeklärt die theoretischen Vorstellungen waren, die ihn dabei leiteten. So schreibt er:

„Ich befördere den Prozeß durch eine energische Wasserzersetzung, denn diese ist es eigentlich, welche die Stärke in Zucker umwandelt, und ich bin überzeugt, daß diese Umwandlung der Stärke durch lange genug fortgesetztes Kochen derselben mit bloßem ungesteuerten Wasser bewirkt werden kann.“³⁾

Döbereiner zieht auch einen interessanten Vergleich zwischen diesem Prozeß und dem des Keimens der Samen, wo er ebenfalls eine Umbildung der Stärke in Zucker annimmt.

Die durch de Saussure⁴⁾ später bewiesene Annahme Döbereiners, daß der Verzuckerungsprozeß der Stärke auch durch saurefreies Wasser bewerkstelligt werde, wenn man nur lange genug koche, steht im Gegensatz zu der Ansicht der meisten damaligen Chemiker. Schrader⁵⁾ war der Ansicht, daß die Schwefelsäure und die anderen Säuren hier dieselbe Rolle spielen, wie bei der Aetherbildung; Vogel⁶⁾ glaubte, die Schwefelsäure wirke durch Wasserrückziehung⁷⁾, und Pfaff⁸⁾

¹⁾ In der Literatur über Katalyse [siehe z. B. Ostwald („Aeltere Geschichte der Lehre von den Berührungswirkungen“, Dekanatsprogramm, Leipzig 1897/98, und „Ueber Katalyse“, Vortrag, gehalten auf der 78. Naturforscherversammlung in Hamburg 1901), und Schade („Die Katalyse in der Medizin“, 1907)] wird Kirchhoff die erste Beobachtung der Verzuckerung der Stärke durch Säuren zugeschrieben. Bei einer vollständigen Berücksichtigung der in Frage kommenden historischen Literatur kann man die Priorität Kirchhoffs, was die Beobachtung als solche betrifft, wohl kaum aufrecht erhalten. Nichtsdestoweniger bleibt jedoch Kirchhoff das große Verdienst, jene Entdeckung, die ihm ebenso ahnungslos wie seinen Vorgängern in den Schoß gefallen war, in ihrer vollen Tragweite erkannt und praktisch nutzbar gemacht zu haben.

²⁾ Kirchhoff hatte seine Versuche angestellt in der Absicht, den damals gerade im Preise sehr gestiegenen Gummi künstlich aus Stärke zu gewinnen, und erhielt statt des gewünschten Produktes Zucker. [Aus einem Schreiben des Akademikers Nasse zu Petersburg an Prof. John, Schweiggers Beitr. 4 (1812) 111.]

³⁾ Vgl. Bachmann, Schweiggers Beitr. 4 (1812) 304.

⁴⁾ de Saussure, loc. cit.

⁵⁾ Schrader, Schweiggers Beitr. 4 (1812) 108.

⁶⁾ Vogel, Gilberts Journal 42 (1812) 123.

⁷⁾ Gilbert wundert sich darüber, da so viel „freies“ Wasser bei dem Prozeß vorhanden sei.

⁸⁾ Pfaff, Schweiggers Beitr. 5 (1812) 94.

verglichen ganz richtig die Verzuckerung der Stärke durch Säuren mit dem Süßwerden der Kartoffeln im Winter. Die russischen Chemiker waren anfangs der Meinung, daß sich die Schwefelsäure bei ihrer Einwirkung auf die Stärke zersetze. Jedoch schon 1812 konnte diese Ansicht durch die ausgezeichneten Untersuchungen Vogels widerlegt werden¹⁾. Dabei machte Vogel eine weitere wichtige Entdeckung: Er konstatierte die Umwandlung, welche Milchzucker unter dem Einfluß der Schwefelsäure erleidet, und auch hier konnte er zeigen, daß sich die Schwefelsäure dabei nicht verändert²⁾. Vogel war es auch, der sowohl bei der Verzuckerung der Stärke als bei der Umwandlung des Milchzuckers in gärungsfähigen Zucker den Einfluß der Konzentration der Säure hervorhob³⁾. 1814 teilte dann Kirchhoff⁴⁾ der Petersburger Akademie seine schönen Beobachtungen über die Verzuckerung der Stärke durch Malzauszug mit, und 1818 wurde von de Saussure⁵⁾ der Nachweis geführt, daß, im Gegensatz zu Cruikshanks Annahme⁶⁾, Sauerstoff an dem Prozeß der Verzuckerung nicht beteiligt sei, sondern nur eine Zerstörung der Stärke unter Bildung dunkler Produkte bewirke, und daß der Vorgang der Umwandlung der Stärke in Zucker mit einer Aufnahme und Fixation von Wasser Hand in Hand gehe. Endlich findet sich in dieser grundlegenden Arbeit auch eine Hemmungserscheinung jenes katalytischen Prozesses erwähnt, da Kohlensäure die Stärkezersetzung fast ganz zu verhindern vermag⁷⁾. Zu gleicher Zeit wurde durch Braconnot⁸⁾ die bei

¹⁾ Vogel, Gilberts Journal 42 (1812) 128, publiziert von Bouillon-Lagrange, Ann. Chim. Phys. [1] 82 (1819) 148.

²⁾ Bouillon-Lagrange u. Vogel, Journ. de Phys., Mai 1811; zitiert nach Gehlens Schreiben an Schweigger, Schweiggers Beitr. 6 (1812) 115.

³⁾ Siehe über den beschleunigenden Einfluß einer vermehrten Säurekonzentration und erhöhter Temperatur auch Dohereiner, Schweiggers Beitr. 4 (1812) 307; Gehlen, Ebenda 5 (1812) 32.

⁴⁾ Kirchhoff, Schweiggers Beitr. 14 (1815) 389.

⁵⁾ De Saussure, loc. cit.

⁶⁾ Cruikshank. Scherrens allgemeines Journ. d. Chem. 1 (1798) 642; vgl. auch den Auszug von Guyton über eine Abhandlung von Rollo, Ueber den Diabetes mellitus, Ann. Chim. Phys. [1] 25 (1798) 37; vgl. auch Thomsons System d. Chem., übersetzt von Wolff 4, 212, 5, 764, oder die französische Uebersetzung von Riffault (1809).

⁷⁾ Statt 47 % Zucker und 8,9 % Amidin fanden sich unter dem Einfluß der Kohlensäure nur 1 % Zucker und 0,36 % Amidin vor. Vgl. mit dieser Wirkung der Kohlensäure auf die Polysaccharidspaltung die moderne Theorie, welche den Glykogenschwund im diabetischen Organismus auf einen Kohlensäuremangel in den Geweben zurückführt.

⁸⁾ Braconnot, Ann. Chim. Phys. [2] 12 (1819) 172.

der Stärke bewährte Methode der Schwefelsäurespaltung auch auf holzige Substanzen übertragen und Zucker, „Gummi“, sowie eine besondere Säure erhalten. Dann wurden diese Untersuchungen längere Zeit in den Hintergrund gedrängt, um 1833 wieder aufzutauchen in einer Arbeit von Biot und Persoz¹⁾ über die Veränderungen, welche Stärkemehl und „Gummi“ unter dem Einfluß von Säuren erleiden. Um dieselbe Zeit künden Payen und Persoz²⁾ ein einfaches Verfahren zur Darstellung des Dextrins an und veröffentlichten noch im selben Jahre ihre Untersuchungen darüber und über die Diastase³⁾ in keimender Gerste, Hafer und Weizenkörnern. Sie finden, daß Diastaselösung aus der Stärke Dextrin⁴⁾ bildet und zwar um so leichter und schneller, je größer die angewandte Diastasemenge ist. Sie weisen ferner auf die Bedeutung der Diastase hin bei analytischen Prüfungen der Mehle- und Stärkemehlarten, des Reises, des Brotes und anderer stärkemehlhaltiger Substanzen. Sie nennen den Prozeß der Dextrinbildung einen der elegantesten der organischen Analyse⁵⁾

¹⁾ Biot u. Persoz, Ann. Chim. Phys. [2] 52 (1833) 72

²⁾ Payen u. Persoz, Journ. Chim. méd., April 1833, S. 208.

³⁾ Journ. Chim. méd., Juni 1833, S. 359; vgl. über die Diastase von Payen und Persoz auch Ann. Chim. Phys. [2] 53 (1833) 73 56 (1834) 337; Payen 60 (1835) 441; Journ. f. prakt. Chem. 4 (1835) 283 usw.; Raspail, Nouveau syst. de Chim. org. Paris (1838) 562.

⁴⁾ Ueber die Dextrinbildung („Gummi“) mit Hilfe von angesäuertem Wasser siehe Vogel, Schweiggers Beitr. 5 (1812) 89

⁵⁾ Gegenüber Payen und Persoz hat Guérin-Vary [über zwei natürliche, als Gummiarten betrachtete Produkte der Vegetation im Journ. Chim. méd., September 1833, S. 540; zitiert nach Schweiggers Beitr. 69 (1833) (9 des Jahrbuches von Schweigger, S. 123) und des Autors frühere Arbeit im neuen Jahrbuch 5, 220, und Journ. f. prakt. Chem. 5 (1835) 19] Prioritätsrechte geltend gemacht, was jedoch diese Autoren bestreiten mit der richtigen Begründung, daß Guérin-Vary zu den übrigen ganz entgegengesetzten und zudem unrichtigen Resultaten gelangt sei. Dagegen kann de Saussure, Mémoires de la Société de Physique et d'Histoire naturelle 6 (1833) 1, und daraus in der Bibliothèque universelle, Juli 1833, S. 260, siehe auch Ann. d. Physik [2] 32 (1834) 194 eine berechnete Priorität in bezug auf die Beobachtung über den zuckerbildenden Grundstoff im Weizen, von ihm „Mucine“ genannt, nachweisen, da er schon im März 1833 der Société de Physique et d'Histoire naturelle seine Untersuchungen vorgelegt hatte. Um dieselbe Zeit beschäftigte sich auch, von Payen und Persoz, sowie von de Saussure unabhängig, Lüdeisdorff, Journ. f. prakt. Chem. 17 (1839) 401, unter hauptsächlichster Berücksichtigung der technischen Seite mit jener Umwandlung der Stärke in Zucker, den er aber nicht isolierte und für nicht gährungsfähig ansah. Vgl. ferner Dubrunfaut, Mémoires sur la saccharification. Soc. agricult. Paris 1828; Ann. Chim. Phys. [8] 21 (1847) 178; Musculus, Ebenda [3] 60 (1869) 208.

Mit den Arbeiten über die Einwirkung der Säuren auf Stärke sind eng verknüpft jene Untersuchungen, die sich mit dem analogen Einfluß der Säuren auf verschiedene Zuckerarten, sowie auf Glukoside beschäftigen¹⁾. Der schon erwähnten Arbeit Vogels reiht sich 1833 eine systematische Untersuchung Persoz' an über die Wirkung der Säuren auf Zucker, Dextrin, Milch und Mannazucker²⁾. Dabei konstatiert Persoz, daß der Rohrzucker durch Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure, Weinsäure, Oxalsäure und Essigsäure umgewandelt wird³⁾, und daß die schwächsten Säuren, wie auch bei der Einwirkung auf Dextrin, qualitativ dieselbe Wirkung wie die stärksten hervorbringen; es ist dies ein wichtiges Resultat für die Theorie der Rohrzuckerinversion⁴⁾.

Dies ist in den wesentlichsten Zügen die Geschichte der Verzuckerung der Stärke von ihren ersten Anfängen bis in die vierziger Jahre des vorigen Jahrhunderts.

Fast ebensoweit zurück führen die Notizen über katalytische Einflüsse bei der Oxydation des Phosphors:

1794 hatte Götting⁵⁾ gefunden, daß Phosphor in reinem, aus Quecksilberoxyd bereitetem Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur nicht leuchte, wohl aber in gewöhnlicher Luft, und Göttings irrige

¹⁾ Peschier, Schweiggers Jahrb. 61 (1831) 208; Duflos, Ebenda 61 (1831) 214. Ueber die Glukosidspaltung unter dem Einfluß von Fermenten siehe vor allem die grundlegende Untersuchung von Liebig und Wöhler, Ann. Chem. 22 (1839) 1, welche die Zersetzung des Amygdalins in Zucker, Blausäure und Benzaldehyd vermittels dem Ferment Emulsin zum Gegenstand hat.

²⁾ Journ. Chim. méd. 1833, 417, zitiert nach Schweiggers Beitr. 69 (1833) 88, resp. Schweiggers Jahrb. 9 (1833) 88.

³⁾ Einige Monate früher hatte Pelouze in der Société de Pharm. in der Sitzung vom 10. April Untersuchungen mitgeteilt, die er gemeinsam mit Malaguti angestellt hatte über die Einwirkung fast siedend heißen Wassers auf Rohrzucker [vgl. Schweiggers Beitr. 68 (1833) 177]. Vor Persoz' Untersuchung war schon die Ansicht ausgesprochen worden, daß die vegetabilischen Säuren den Rohrzucker in Traubenzucker umwandeln, vgl. Chevalier, Journ. Chim. méd. 1829, 505, u. Boullay, Journ. Pharm. 1829, 475.

⁴⁾ Die fermentative Spaltung des Rohrzuckers unter dem Einfluß von Hefeflüssigkeit ist von Mitscherlich und Döbereiner konstatiert und von Baudrimont und Dubrunfaut, Berthelot, Béchamp, Liebig, Donath und vielen anderen Forschern bis zur Gegenwart studiert worden.

⁵⁾ Götting, Intelligenzbl. d. allgem. Literatur-Ztg. 1794, Nr. 117; Göttings Taschenbuch für 1795; Neues Journ. d. Physik von Gren 1 (1795) 1: Etwas über den Stickstoff und das Leuchten des Phosphors in der Stickluft; Götting, Beitrag zur Beichtigung der antiphlogistischen Chemie, Weimar 1794.

Ansicht, daß Phosphor in reinem Stickstoff zu leuchten vermöge¹⁾, weshalb es sich dabei nicht um eine Oxydationserscheinung handeln könne, rief eine nicht unbeträchtliche Literatur über diesen Gegenstand während des letzten Dezenniums des 18. Jahrhunderts hervor. Lempe und Lampadius²⁾ bestätigen das Nichtleuchten des Phosphors in reinem Sauerstoff, konstatieren das Ausbleiben des Leuchtens in Kohlenschure und das frühe Erlöschen desselben in ganz ausgetrockneter Luft³⁾. Jäger⁴⁾ widerlegt bald darauf Göttings Annahme und van Mons⁵⁾ beweist, daß Göttings Beobachtung durch einen übersehenen Sauerstoffgehalt des Stickstoffs bedingt war. Im selben Jahre, als Gottling seine „Ketsereien“⁶⁾ aussprach, wurden dann von van Marum⁷⁾ mehrere in das Gebiet der Katalyse in engerem Sinne fallende Beobachtungen gemacht. Er konstatierte nicht nur die Zunahme des Leuchtens mit steigender Verdünnung und die plötzliche Entzündung des Phosphors, sondern auch den entzündungsbeschleunigenden Einfluß von Baumwolle und von auf den Phosphor gestreutem Harz.

Van Marum brachte diese Erscheinung mit einer Hinderung der „Zerstreuung des Wärmestoffs“ in Zusammenhang. Diese Untersuchungen sind 24 Jahre später von van Bemmelen⁸⁾ und noch später von Bache⁹⁾ wieder aufgenommen, im wesentlichen bestätigt und erweitert worden, nachdem 1813 und 1814 Bellani de Monza¹⁰⁾ verschiedene wichtige Arbeiten über den Phosphor publiziert und

¹⁾ Diese Ansicht stand im Gegensatz zu derjenigen von Eimke, Intelligenzbl. d. allgem. Literatur-Ztg 1794, Nr. 92, S. 785; Scherer u. Jäger, Ebenda 1794, Nr. 113, S. 904 u. a.

²⁾ Lempe u. Lampadius, Neues Journ. d. Physik von Gien 1 (1795) 16 (Resultate einiger Versuche über das Leuchten des Phosphors in verschiedenen Luftarten).

³⁾ Dem Leuchten war in letzterem Falle eine zeitliche Grenze gesetzt durch die Bildung einer „Rinde von fester Säure“ auf dem Phosphor, während in feuchter Luft ein solcher Ueberzug nicht entstehen konnte.

⁴⁾ Jäger, Grens Journ. 2 (1795) 455.

⁵⁾ van Mons, Grens Journ. 3 (1796) 325; vgl. auch Girtanner, Intelligenzbl. d. allgem. Literatur-Ztg 1795, Nr. 23, S. 183; Heller, Grens Journ. 3 (1796) 91; ferner Brief Berthollets an van Mons, Ebenda 3 (1796) 329, und Brief von Guyton-Morveau an van Mons, Ebenda 3 (1796) 330.

⁶⁾ Siehe Brief von Guyton-Morveau an van Mons

⁷⁾ van Marum, erst später publiziert. Wahrnehmungen über das Verbrennen des Phosphors in dem sog. leeren Raum der Luftpumpe, Grens Journ. 3 (1796) 96; Kasteleyn chemische Oefeningen 3 (1797) 249

⁸⁾ van Bemmelen, Gilberts Journ. 59 (1818) 268.

⁹⁾ Bache, Brewsters Edinb. Journ. of science, April 1831, S. 370.

¹⁰⁾ Bellani de Monza, Brugnattellis Giornale di Fisica 6 (1813) 44, 75, 208, 7 (1814) 67, 127.

unter anderem gefunden hatte, daß eine Druckverminderung des reinen Sauerstoffs denselben zur Einwirkung auf den Phosphor veranlaßt.

Wie die Entzündlichkeit des Phosphors durch Harz, Schwefel, Baumwolle oder „Naglein-Oel“ (van Marum, van Bemmelen)¹⁾ gesteigert wird, so kann die Brennbarkeit desselben auch durch schwache Voroxydation erhöht werden, eine Beobachtung, die von Driessen²⁾ stammt und von ihm in seinem Feuerzeug praktisch verwendet wurde. Nach einer späteren Mitteilung wirkt Berührung mit reinem Phosphor analog. Aber auch die Reaktionsfähigkeit des Phosphors herabsetzende Einflüsse waren schon zu jener Zeit bekannt. So hatte Thénard³⁾ unter anderem bei dem obbildenden Gas konstatiert, daß es im Gegensatz zu Stickstoff nicht imstande ist, beigemengten Sauerstoff zur Wirkung auf den Phosphor zu veranlassen, und diese erste in das Gebiet der negativen Katalyse fallende Beobachtung⁴⁾ ist es, aus welcher Grahams⁵⁾ klassische Arbeit zum Teil herausgewachsen ist. Graham fand, daß schon die geringsten Spuren gewisser Gase die langsame Verbrennung des Phosphors in Luftsaurestoff verhindern und daß die hemmenden Gase, wie Aethylen, Aether, Naphtha, Terpentinöl, Alkoholdämpfe, Chlor, Schwefelwasserstoff, sowie Spuren ätherischer Oele dabei ebensowenig wie bei der Verhinderung der Wasserstoffoxydation eine Veränderung erleiden, und Graham war es endlich auch, der auf die analytische Bedeutung dieser Hemmungswirkung hingewiesen hat.

Außer den ersten Beobachtungen über die Verzuckerung der Stärke und die Autoxydationsbeeinflussung des Phosphors reichen auch die Untersuchungen über die Wirkung der Metalle

¹⁾ van Marum u. van Bemmelen, loc. cit.

²⁾ Driessen, Phosphor von einer so erhöhten Brennbarkeit, daß er sich an der Luft wie ein Pyrophor entzündet, Gilberts Journ. 59 (1818) 255.

³⁾ Thénard, Traité de Chim. 1 (1816) 286, vgl. auch Bemerkungen über den Phosphor von Thénard, Ann. d. Physik [1] 46 (1814) 267.

⁴⁾ Auch auf andere chemische Vorgänge vermag Aethylen hemmend zu wirken, wie dies schon damals bei Versuchen über die Entzündung der explosiblen Knallgasgemische erkannt wurde. Davy, Essay on flame; Henry, Phil. Transact. 2. Part (1824) 266; Turner, Edinb. Phil. Journ. 11 (1824) 99, 311. Es gehört hierher auch die Verzögerung der Oxydation des Kalium in trockener Luft durch Aethylen und Aether, was Graham zuerst beobachtete (siehe folgende Fußnoten). Vgl. über eine andere gleichzeitige Beobachtung einer Hemmungswirkung: Döbereiner, Schweiggers Beitr. 12 (1814) 222.

⁵⁾ Graham, Beobachtungen über die Oxydation des Phosphors, Quarterly Journ. of Science, N. S., Nr. 11, Juli bis September 1829, S. 83.

auf verschiedene organische Substanzen bis in das Ende des 18. Jahrhunderts hinein. Es liegt hier zwar nicht in allen Fällen eine Katalyse im strengsten Sinne des Wortes vor, da die Rolle, welche die Metalle in mehreren dieser Prozesse spielen, nicht spurlos an ihnen vorübergeht. Schon Priestley¹⁾ konstatierte 1790 eine Veränderung der Metalle, auf welche während des Glühens Weingeistdämpfe eingewirkt hatten.

Auch auf diesem Gebiete ist die erste systematische Untersuchung von Marum²⁾ zu verdanken. Er fand, daß Silber, Kupfer, Blei und Zinn aus Alkohol „entzündbare Luft“, „kohlenstoffhaltiges Wasserstoffgas“ und Wasserstoff entwickeln. Wasserstoffbildung konstatierte er auch bei der Einwirkung von Zink, Wismut, Spiegellanz, Kobalt und Braunstein. Etwas später war die Zersetzung des Alkohols, und zwar durch die Wirkung des glühenden Tons, Gegenstand der Untersuchung der vier Amsterdamer Physiker³⁾ Deiman, van Troostwyk, Lauwrenberg und Bondt⁴⁾. Sie konstatierten das Auftreten des überzeugenden Gases und die spezifische Wirkung des Tons auf dessen Bildung.

1807 wurden dann von de Saussure⁵⁾ die Produkte, welche aus Alkohol unter dem Einfluß eines glühenden Porzellanrohrs gebildet werden, einer genauen Untersuchung unterzogen, und wiederum zehn Jahre später war durch die Arbeiten der beiden Davy⁶⁾ das

¹⁾ Priestley, Experiments and observations. Birmingham 1790, Vol. III, S. 425. Die dunkle, zerreibliche, der Holzkohle ähnliche Substanz, die Priestley so aus Kupfer und Silber erhielt, nannte er „charcoal of metals“.

²⁾ van Marum, Zersetzung des Weingeistes beim Durchgang seiner Dämpfe zwischen glühendem Kupfer, Grens Journ. 3 (1796) 369.

³⁾ Versuche der Gesellschaft Amsterdamer Physiker über drei verschiedene Arten von kohlenhaltigem Wasserstoffgas, welche sich aus Alkohol und Aether entwickeln lassen [Ann. Chim. Phys. [1] 21 (1797,98) 48; Nicholson's Journ. of Nat. Phil., Vol. I, S. 44; Gilbert's Journ. 2 (1798) 207].

⁴⁾ Deren Versuche wurden durch Hecht und Vauquelin fortgesetzt [vgl. Ann. d. Phys. [1] 2 (1799) 201; Système de Connaiss. chimiques par Fourcroy 8 (an IX) (1801) 155].

⁵⁾ De Saussure, Ueber die Zusammensetzung des Alkohols und des Schwefeläthers, Journ. Phys. 1807.

⁶⁾ Edmund Davy, Knallplatina, Thomsons Ann. of Philosophy 9 (1817) 229; Phil. Mag. 56 (1820) 880; Humphry Davy, Neue Versuche und Beobachtungen über das Verbrennen der Gasmischungen, gelesen in der Royal Society den 23. Januar 1817, Phil. Mag. 50 (1817) 22; Schweiggers Beitr. 20 (1818) 175; siehe ferner: Versuch über das Glühendwerden von Metallen durch unsichtbare Verbrennung von Dämpfen, wiederholt und abgeändert in der Schweiz. Ebenda 20 (1818) 175.

Studium der Wirkung erwärmter Metalle sowohl auf Mischungen verschiedener Gase, als auch auf Alkohol und andere organische Substanzen angeregt worden. Während Platin und Palladium ¹⁾ im Knallgas, Steinkohlengas, Alkohol-, Aether-, Terpentin-, Naphtheadämpfen, sowie, wenn auch in weit geringerem Grade (wegen der Hemmungswirkung), im überzeugenden Gas und Kohlenoxydsauerstoffgemengen zum Glühen kamen ²⁾, blieb das Glühen beim Kupfer ³⁾, Silber, Eisen ⁴⁾, Gold und Zink aus ⁵⁾. Es folgten dann Döbereiners ⁶⁾ grundlegende Untersuchungen, in denen er den Uebergang des Alkohols in Essigsäure unter dem Einfluß des Platins ⁷⁾ nachwies, eine Entdeckung, die dieser vorzügliche Gelehrte sowohl technisch ⁸⁾ als

¹⁾ Ueber das Verhalten des Palladiums in der Alkoholflamme siehe auch Wohler, Ann. Chem. 184 (1877) 128.

²⁾ Humphry Davy brachte das Eiglühen des Platins und Palladiums in Zusammenhang mit dem schlechten Wärmeleitungsvermögen dieser Metalle. Bei seinen auf Grund dieser Annahme angestellten Versuchen konstatiert er jedoch, daß eine Kohleschicht das Glühen des Platins und eine „leichte Schwefelung“ das Glühen des Palladiums und Platins verhindert.

³⁾ Schubler, Ueber Entglühen erwärmter Metalle in Aetherdunst usw., Schweiggers Beitr. 20 (1818) 199, gelang es, einen Kupferdraht auch ohne Mithilfe von Platin zum Glühen zu bringen, wenn er denselben um eine feine Glasrohre wickelte. Ebenso verhielt sich Blattgold.

⁴⁾ Chladni, Ueber die Glühlampchen, Ann. d. Physik [1] 61 (1819) 347, gibt an, er habe Stahldraht mehrere Tage mittels Alkohol und Aetheraämpfen im Glühen erhalten können. Pleischl, Schweiggers Journ. 39 (1823) 351, hat diese Beobachtung nachgeprüft und wenigstens für eine kürzere Zeit (1 1/2 Stunden) bestätigt.

⁵⁾ Für das Iridium wurde Eiglühen im Wasserstoffstrome einige Jahre später von Gardin nachgewiesen [Ann. of Philosophy 6 (1823) 466], während die dem Platin analogen Eigenschaften des Rhodiumpulvers von Fischer gezeigt wurden (Bulletin der naturforschenden Sektion der schlesischen Gesellschaft für vaterländische Kultur 1924). Für Nickeldraht gibt Pleischl, Schweiggers Journ. 39 (1823) 351, an, daß er unter Umständen in Alkohol und Aetherdämpfen zum Glühen komme.

⁶⁾ Döbereiner. Glühendes Verbrennen des Alkohols durch verschiedene erhitzte Metalle und Metalloxyde, Schweiggers Beitr. 34 (1822) 91, Neuentdeckte merkwürdige Eigenschaft des Platinsuboxyds, des oxydierten Schwefelplatins und des metallischen Platinstaubes, Schweigger u. Mennecke, Jahrb. d. Chem. u. Physik 8 (1823) 321, sowie Ann. d. Physik [1] 74 (1823) 269, siehe auch Ann. d. Physik [1] 72 (1822) 193.

⁷⁾ Die Reaktion bei Gegenwart von Platin ist eine völlig glatte, im Gegensatz zu der schon von de Saussure beobachteten Essigsäurebildung unter dem Einfluß des glühenden Porzellans (loc. cit.). Den analogen Uebergang des Holzgeistes in Ameisensäure bei Platineingewandlung fanden Dumas und Péligot, Ann. d. Physik [2] 36 (1835) 88, aus den Ann. Chim. Phys. [2] 58 (1835) 5.

⁸⁾ Die Vorschrift der technischen Essigsäurebereitung aus Branntwein mit

rein chemisch¹⁾, als auch in bezug auf die analytische Verwendbarkeit²⁾ durchgearbeitet hat. Ebenso gründlich nach jeder Richtung hin hat Döbereiner auch die anderen Wirkungen des Platins studiert, so die Vereinigung des Wasserstoffs mit Sauerstoff zu Wasser, mit Luftstickstoff zu Ammoniak (bei Sauerstoffmangel³⁾), der schwefligen Säure mit Sauerstoff zu rauchender Schwefelsäure⁴⁾, des Kohlenoxyds zu Kohlensäure⁵⁾. Was die erstgenannte Wirkung anbetrifft, so war sie ein Jahr nach den schon erwähnten Beobachtungen von Humphry Davy der Gegenstand einer bemerkenswerten Untersuchung von Hermann⁶⁾, welcher einen Wasserstoffstrom über eine Platinspirale streichen ließ. Hermann konstatierte, daß der Platindraht dadurch glühend werde und die Entzündung des Wasserstoffs

Hilfe von Platinmohr [auf dessen Qualität alles ankommt. Döbereiner, Platinwirkung, Schweiggers Ann. [8] 63 (1831) 363] hat Döbereiner in Buchholz' Theorie der pharmazeutisch-chemischen Arbeiten (Leipzig und Basel bei Rottmann), 1831, S. 444 u. 450 beschrieben. Bei Nichteinhaltung der Vorschrift war der Essig durch den Gehalt an Nebenprodukten unbrauchbar [siehe Liebig, Ann. d. Physik [2] 17 (1829) 106 u. 110, Geiger, Liebigs Magazin, April 1831, sowie Anhang zu Zeises Arbeiten Ueber Platinglühlampen und Lampenessig, Schweiggers Journ. [8] 63 (1831) 147]. Nicht bewährt hat sich die technische Verwendung des in Alkoholdämpfen erglühenden Platins zu Glühlampen, auch dann nicht, als Merryweather, Edinb. new philos. Journ. 10 (1831) 359, die Dämpfe der Alkoholoxydation durch Kondensation zu eliminieren suchte.

¹⁾ Ueber Oxal-, Ameisen- und Essigsäure, Schweiggers Journ. [8] 63 (1831) 232, Döbereiners Beitr. z. physik. Chem., 1824, Heft 1; in dieser Arbeit beschäftigt sich Döbereiner auch mit den unvollkommenen Oxydationsprodukten der Alkoholoxydation, seinem Sauerstoffäther (Aldehyd) und dessen Weiteroxydation zu Essigsäure, sowie der Aldehydverharzung; Bildung des „Sauerstoffäthers“ durch atmosphärische Oxydation des Alkohols, Schweiggers Journ. 64 (1832) 466, vgl. ferner Duflos, Ebenda 64 (1832) 468.

²⁾ Schweiggers Journ. [8] 63 (1831) 476. In dieser Arbeit konstatiert Döbereiner auch die Reduktion der Salpetersäure zu Ammoniak durch Platin- und Iridiummohr. Ueber Döbereiners Nachweis von Spuren Alkohol in Essigsäure, sowie die Bestimmung des Alkohols im Wein, Bier usw. siehe Spezieller Teil dieser Arbeit (Katalyse durch Metalle der Platingruppe).

³⁾ Loc. cit., Fußnote 6, S. 21.

⁴⁾ Verwandlung der schwefligen Säure zu Schwefelsäure durch Platinwirkung, Pogg. Ann. 24 (1832) 609; Schweiggers Journ. 65 (1832) 443. Kurz vorher hatte in England Peregrine Phillips diese Entdeckung gemacht und darauf ein Patent zur Schwefelsäureherstellung genommen [Schweiggers Jahrb. 24 (1828) 412, engl. Patent Nr. 6096 (1831)]; siehe ferner Magnus, Ann. d. Physik [2] 24 (1832) 610, und Faraday, Phil. Trans. 1. Part (1834) 55, 77.

⁵⁾ Ann. d. Physik [1] 74 (1828) 269.

⁶⁾ Hermann, Berliner Abhandl. 1818/19, 270, 271.

bewirke. Es ist dies jenes Prinzip, auf welches Döbereiner mehrere Jahre nachher sein Feuerzeug¹⁾ gründete, welches ihm den Ruhm eines populären Lehrbuchfossils eingetragen hat, während seine originalsten Entdeckungen von bleibender Bedeutung mit seinem Namen selten oder gar nicht in Verbindung gebracht werden!

Wer denkt daran, daß Döbereiner zu Beginn der dreißiger Jahre des vorigen Jahrhunderts die dem Kontaktverfahren der Schwefelsäurefabrikation zugrunde liegenden Beobachtungen gemacht hat²⁾, daß er zwei Jahre vor seinem berühmten Feuerzeug in einer Arbeit, betitelt: „*Ueber die Entwicklung des Sauerstoffgases vermittels Schwefelsäure und Braunstein*“³⁾, wo er auch seine Methode, Sauerstoff darzustellen, beschreibt, eine (nicht zum wenigsten für die organische Elementaranalyse) der praktisch wichtigsten Katalysen zutage gefördert hat, nämlich den beschleunigenden Einfluß des Braunsteins auf die Sauerstoffentwicklung des Kaliumchlorates, und daß ihm dabei der Begriff einer reinen Kontaktwirkung vorgeschwebt hat⁴⁾. Wer denkt daran, daß Döbereiner⁵⁾ organische Substanzen, wie Zucker, Weinsäure usw., schon nach einem Prinzip oxydierte, das gleichsam eine abgeschwächte Modifikation des von Kjeldahl später

¹⁾ Schweiggers Journ. f. Physik 38 (1823) 321, 39 (1823) 159. Ein katalytisches Feuerzeug hatte schon Ed. Davy (loc. cit. Fußnote 6, S. 20) konstruiert. Dasselbe gründete sich auf die Entzündung von Phosphorschwefelholzchen in Berührung mit Platinschwamm, der durch Befeuchten mit Alkohol auf Rotglut gebracht wird.

²⁾ Siehe Fußnote 4, S. 22.

³⁾ Schweiggers Journ. 28 (1820) 247. Daß Döbereiner der erste war, der diese Katalyse benutzte, muß wohl daraus geschlossen werden, daß weder Chenevix, Beobachtungen über die oxygenierte und überoxygenierte Salzsäure in ihren drei Zuständen, Nicholson's Journ. of natural philosophy 1802, Nr. 2, S. 171 u. Nr. 12, S. 229, noch Buchholz, Schweiggers Beitr. 6 (1812) 219, in ihren die Sauerstoffentwicklung aus Kaliumchlorat behandelnden Arbeiten den Zusatz von Braunstein oder einem anderen Fremdstoff erwähnen. Daß die Wirkung der Metalloxyde auf die Kaliumchloratzersetzung nicht katalytischer Natur sei, wie Wills und Donald, Journ. Chem. Soc. 41 (1882) 18, behauptet haben, ist kaum anzunehmen.

⁴⁾ Döbereiner schreibt: „Es ist hier die leichte Gasentwicklung bloß durch das Dasein einer festen, nicht schmelzbaren Substanz bedingt, so wie das schnelle Kochen klarer Flüssigkeiten durch Hinzutun zerbrochenen Glases oder eines anderen harten und spitzen Körpers, welcher die Wärme schnell leitet und ausstrahlt.“ Bei der Essigbildung aus Alkohol beobachtete Döbereiner ebenfalls, daß das Platin dabei keine Veränderung erleidet (Döbereiner, Beitr. z. physik. Chem. Heft 1, Jena 1824).

⁵⁾ Döbereiner, Schweiggers Journ. 63 (1831) 363.

in die Praxis eingeführten Aufschlußprozesses organischer stickstoffhaltiger Materien ¹⁾ repräsentiert, indem er durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure und Mangandioxyd ²⁾ in der Kälte eine partielle Oxydation der fraglichen Verbindungen bewerkstelligte. Zur Stickstoffbestimmung in Nitraten bediente sich Döbereiner ³⁾ der konzentrierten Schwefelsäure in Gegenwart von Kupferblech, wobei er das durch Reduktion in der Kälte entstehende „Salpetergas“ in einer graduierten Glasröhre über Quecksilber auffing und aus dem gefundenen Volumen das Gewicht der Salpetersäure berechnete. Auch hier läßt sich eine Verwandtschaft mit der Kjeldahlschen Stickstoffbestimmungsmethode ⁴⁾ nicht verkennen, wenngleich die Reduktion bei dieser Art der Ausführung auf halbem Wege stehen bleibt. Döbereiners Zuckeroxydationsversuche sind ferner aus dem Grund von fundamentaler Wichtigkeit, weil unter den von ihm festgestellten Oxydationsprodukten des Zuckers mindestens zwei, die Ameisensäure und die Kohlensäure, identisch sind mit Produkten der sog. Ameisensäuregärung ⁵⁾ sowohl als der alkoholischen Gärung. Möglicherweise ist außerdem das von Döbereiner als „eine eigene, höchst stechend riechende Materie“ beschriebene Oxydationsprodukt Acetaldehyd gewesen, wodurch jene alten Beobachtungen bei einer scheinbar völlig verschiedenen Reaktion Punkt für Punkt zur Deckung gebracht wären mit den heutigen Anschauungen, welche man sich über natürliche und künstlich reproduzierte fermentative Zuckerspaltung gebildet hat. Ja selbst die Nachahmung der fermentativen Spaltung des Zuckers mittels Platin ist von Döbereiner versucht worden,

¹⁾ Die Zerstörung organischer Substanz nach dem Kjeldahlprozeß kann auch für Bestimmungen von Metallgiften in forensischen Fällen, sowie zur Kohlenstoffbestimmung auf nassem Wege angewandt werden [vgl. z. B. Okada, Archiv f. Hyg. 14 (1892) 364; Karez, Oesterr. Zeitschr. f. Zuckerind. 20 (1893) 698].

²⁾ Vgl. insbesondere die von Keating Stock, The Analyst 17 (1893) 109, 157; siehe über das Stocksche Verfahren auch Skeitchly, Ebenda 17 (1893) 209, angewandte Modifikation des Kjeldahl-Verfahrens.

³⁾ Döbereiner, Schweiggers Journ. 63 (1831) 478.

⁴⁾ Insbesondere mit den in Gegenwart von Schwermetallen bzw. deren Verbindungen (CuSO₄, CuO, Hg) auszuführenden Modifikationen.

⁵⁾ Durch Bacterium formicicum [Omelianski, Chem.-Ztg. Rep. 28 (1904) 27]. Das von Schade (siehe das Kapitel „Definition und Gesetze der Katalyse“) aufgestellte Gärungsschema wäre damit auf eine noch allgemeinere Basis gestellt, indem den natürlichen fermentativen Zuckerzersetzen zwei künstlich reproduzierte Formen, die Platinspaltung und die Spaltung mittels Schwefelsäure und Braunstein gegenüberstehen würden, denen allen gemeinsam ist, daß die Zersetzung über Ameisensäure und Acetaldehyd als Zwischenphase verläuft.

der dabei von eigenartigen theoretischen Gesichtspunkten geleitet wurde. Es haben diese Arbeiten durch die Untersuchungen Schades ein ganz aktuelles Interesse gewonnen, wie auch Döbereiners Versuche, aus Alkohol und Kohlensäure wieder Zucker herzustellen, ganz modern anmuten und an die Experimente über die Reversibilität der Fermentwirkungen erinnern¹⁾. Von Döbereiners sonstigen Arbeiten über die Gärung war schon die Rede. Hinzuzufügen ist nur noch, daß er auf diesem Gebiete Hemmungswirkungen entdeckte, und zwar den die Tätigkeit des Ferments vernichtenden Einfluß eines Alkoholzusatzes bei der alkoholischen Gärung²⁾, sowie die analoge Wirkung der Säuren (Essig-, Ameisen- und Oxalsäure) und des Kochsalzes³⁾. Es fällt die erste Entdeckung in das nämliche Jahr wie Thénards schon erwähnte Beobachtung der Verzögerung der Phosphoroxydation durch ölbildendes Gas. Endlich sei noch Döbereiners Beteiligung an der Erforschung der Aetherbildung⁴⁾, sowie seiner photochemischen Unter-

¹⁾ Diese Arbeiten Döbereiners finden sich erwähnt in seinem Schreiben an Schweigger, Schweiggers Journ. 40 (1824) 457.

²⁾ Schweiggers Beitr. 12 (1814) 222

³⁾ Schweiggers Journ. 40 (1824) 457.

⁴⁾ Döbereiner, Zur pneumatischen Chemie, 3 Teil, S. 37, 4 Teil (1824) 96, Schweiggers Jahrb. 4 (1822) 86, 124, 8 (1823) 327. Da eine Geschichte des Aethers, seiner Darstellung und der Theorien über dieselbe einen Band für sich beanspruchen würde, so kann hier nur auf die Arbeiten, die über diesen Gegenstand bis zu Mitscherlichs Untersuchungen handeln, verwiesen werden. Fourcroy u. Vauquelin, Scherers Journ. 6 (1801) 453, Berthollet, Statique chimique 2 (1799) 531; Th. de Saussure, Journ. de Phys. (1807), Dumas u. Boullay (Sohn), Ann. Chim. Phys. [2] 36 (1827) 294, Vogel, Ann. d. Physik [1] 63 (1819) 81, Dalton, Ann. of Philosophy 15 (1820); Bischof, Schweiggers Jahrb. 11 (1824) 319, Hennel, Ebenda 19 (1827) 58, Phil. Trans. 2. Part. (1828) 365; Fechner, Ebenda 2. Part. (1828) 75; Geiger, Buchners Repert. 7, 122, 11, 58; Duflos, Berliner Jahrb., 1. Abt. 27, 81; Kastners Archiv 12 (1827) 129, 14 (1828) 291; vgl. auch 15 (1828) 220 (Anmerk.); Seutner, Kastners Archiv 7 (1826) 452, Thénard, Traité de Chim. 4 (1816) 146, Memoires de la société d'Arcueil 1 (1807) 117, van Mons, Tromsdorffs Taschenbuch, 1822, S. 175; Gay-Lussac, Ann. Chim. Phys. [1] 95 (1815) 311, und Schweiggers Jahrb. 2 (1821) 448; Dulk, Berliner Jahrb., 1. Abt. 29 (1827) 11, Serullas (aus dem Protokoll des Pariser Instituts am 21. März 1827), Journ. Chim. méd. (1828) 658; zitiert nach Schweiggers Jahrb. 2 (1828) 257; Ann. Chim. Phys. [2] 39 (1828) 152; Boudet, Ann. Chim. Phys. [1] 40 (1801/02) 123; Boullay, Phosphoräther, Arsenikäther und Salzäther, und über die Natur der verschiedenen Aether überhaupt; drei Abhandlungen in den Ann. Chim. Phys. [1] 62 (1807) 192, 242, 63 (1807) 90, 78 (1811) 284. Dort finden sich auch hieher gehörige Versuche

suchungen¹⁾ gedacht Die letzteren sind gerade für die analytische Chemie wichtig

Kehren wir nun wieder zu den Metallwirkungen zurück, so ist es nicht zu verwundern, daß die merkwürdigen Eigenschaften des Platinschwamms die Aufmerksamkeit der ganzen chemischen Welt auf sich konzentrierten und zu einer Fülle von neuen Arbeiten Veranlassung gaben. Wie bei der Essigsäurebildung aus Alkohol und anderen Reaktionen, so begegnen wir auch bei der Verbindung von Wasserstoff und Sauerstoff durch Platin dem feinen Verständnis Döbereiners für die analytische Seite der neuen Erscheinung Er findet, daß einem Gemisch von 99 Volumen Stickstoff und 1 Volumen Sauerstoff aller Sauerstoff durch wasserstoffbeladenes Platin entzogen wird (was der elektische Funke nicht mehr zustande bringt), und verwendet daher das fein verteilte Platin in Form kleiner

von Scheele und Lavoisier zitiert, Scharlau, Journ. f. prakt. Chem. 7 (1836) 457, Pelouze, Ann. d. Physik [2] 27 (1833) 575, Magnus, Ebenda 27 (1833) 367; Mitscherlich, Ebenda 31 (1834) 278, Connell, Ebenda 36 (1835) 487; Rose, Ber. d. Berl. Akad. 1839, S. 145; Kuhlmann, Compt. rend. 9 (1839) 496, 571, Macquet, Dictionnaire de Chim. 2, 92, 2. edit. de 1778, siehe ferner die Arbeiten von Scheele, Lavoisier, Lussigne, Masson, Marchand, d'Arcet, sowie endlich diejenigen von Berzelius und Liebig über Aetherbildung

¹⁾ Döbereiner, Chemische Tätigkeit des Lichtes und Erzeugung des neutralen Humboldts auf photochemischem Wege, Schweiggers Journ. [3] 62 (1831) 90 15 Jahre vorher hatte Döbereiner schon auf die analytische Verwendbarkeit der Oxalsäurezersetzung durch die Peroxyde und andere Sauerstoffverbindungen hingewiesen, indem diese durch Licht beschleunigte Reaktion gestattet, die Menge des an Metall gebundenen Sauerstoffs zu bestimmen: Ein „Atom“ Oxalsäure plus ein „Atom“ Sauerstoff bildet ein CO_2 , dessen Volumen 4mal so groß ist als das Volumen des von der Oxalsäure aufgenommenen Sauerstoffs. So z. B. zeigt Döbereiner, wie man das Verhalten der Oxalsäure gegen Eisenoxyd im Licht dazu benutzen kann, um die Menge des Eisenoxys in einer Substanz quantitativ zu bestimmen, ferner weist er auf die Gasentwicklung beschleunigende Wirkung rauher Glasröhren usw. hin. Auch bei der Essigsäuredarstellung mittels Platinschwarz, Schweiggers Journ. [3] 63 (1831) 232, verlangt Döbereiners Vorschrift, daß sich der Apparat in einem hellen Raum befinde. Beiläufig bemerkt, sind Beobachtungen über den Einfluß des Lichtes auf chemische Reaktionen auch von Scheele und Sennebier gemacht worden, und zwar konstatierten diese schon beim salzsauren Silber die ungleiche Wirksamkeit der verschiedenen Farben (Sennebier, Sur la lumière 3, 199). Ritter, Böckmann und Wollaston dehnten dann diese Untersuchungen auf ultrarote und ultraviolette Strahlen aus (Ritter, Journ. de Phys., Dezember 1803, zitiert nach Humphry Davy, Journ. of the Royal Institution 1, 170).

Kugeln mit Ton gemischt in der Gasanalyse¹⁾. Umgekehrt läßt sich auch das Platin analytisch nachweisen, indem man Wasserstoff bei 31–34° R. auf die Substanz strömen läßt²⁾. Bei Platinegegenwart findet dann ein teilweises Erglühen statt. Die Urteile über die eudiometrische Verwendung des Platins sind nicht übereinstimmend. Während Döbereiner nur günstige Resultate zu verzeichnen hat, stoßen andere Forscher auf Schwierigkeiten. So ruhmte zwar Pleischl³⁾ die große Empfindlichkeit des Platins als oxymetrisches Mittel sowohl als auch für den Wasserstoffnachweis, findet

¹⁾ Döbereiner, Ann. d. Physik [1] 74 (1823) 269. Die neuesten und wichtigsten physikalisch-chemischen Entdeckungen von Döbereiner, Jena 1823, Bd IV, S 19; Bericht über die Verhandl. d. Ges. deutscher Naturforscher u. Aerzte, 18–20. September 1823; Bemerkungen von Professor Döbereiner, Schweiggers Jahrb 12 (1824) 60; vgl. ferner über diesen Gegenstand: Brief Gmelins, Schweiggers u. Meineskes Jahrb 8 (1823) 515; Pleischl, Beobachtungen über das Erglühen des Platinpulvers im Hydrogenstrome unter Mitwirkung der atmosphärischen Luft, Schweiggers Journ. 39 (1823) 142; Derselbe, Ueber das Erglühen des Palladiums im Sauerstoffstrome, Ebenda 39 (1823) 351.

Von weiterer Literatur über die durch Platin, Iridium, Rhodium, Osmium, sowie Kobalt, Nickel (bei ca 300°), Gold, Silber, sowie Kohle, Bimsstein, Porzellan, Glas usw. bewirkten Gasreaktionen: Dulong u. Thénard, Ann Chim. Phys. [2] 23 (1822) 440, 24 (1823) 380; Pleischl, Ueber das Erglühen des Palladiums im Wasserstoffstrom, Ann. d. Physik [2] 76 (1824) 98; Herapath, Ueber Döbereiners neues Experiment, Tilloch Phil. Mag. 62 (1823) 286; Pfaff, Ueber die von Döbereiner entdeckte merkwürdige Eigenschaft des metallischen Platinstaubes oder Platinaschwamms, die Anwendung desselben bei den sog. elektrischen Lampen und das dabei zum Grunde liegende Wirkungsprinzip, Schweiggers Journ 40 (1824) 1, Döbereiner, Ueber Entzündung des Knallgases durch Platinmohr, Schweiggers Beitr [3] 63 (1831) 464; Derselbe, Portatives Iridfeuerzeug und Wasserstoffreservoir, Ebenda 63 (1831) 464; aus einem Brief Döbereiners aus dem Jahr 1834, Journ. f. prakt. Chem 1 (1834) 76; Derselbe, Das Platin als reines Oxyrophon (Sauerstoffsauger) erkannt, Ebenda 1 (1834) 114, 254; über den analogen, aber unvergleichlich viel schwächeren katalytischen Einfluß des Nickels siehe Döbereiner, Schweiggers Beitr. 39 (1823) 4; Schmidt, Schweiggers Jahrb 12 (1824) 247; Kuhlmann, Allgemeine Untersuchung über die Wirkung von Platin auf die verschiedensten Gasmischungen, Wasserstoff und Sauerstoff, Ammoniak und Luft (Salpetersäure), Cyan und Luft (Salpetersäure und Kohlensäure); niedrige Oxyde des Stickstoffs und Luft (Salpetersäure); alle Stickoxyde und Wasserstoff (Ammoniak), Compt. rend. 9 (1839) 496 u. 571. Die Ammoniakbildung wurde schon von Dulong und Thénard (loc. cit.) gefunden; Henry, Versuche über den Einfluß der Metalle auf die Verbindung von Gasen, Journ f. prakt. Chem. 5 (1835) 109; Reiset u. Millon, loc. cit.

²⁾ Bischof, Der merkwürdige Döbereinersche Versuch, ein ziemlich empfindliches Reagens auf Platin, Schweiggers Jahrb. 15 (1825) 212.

³⁾ Pleischl, Schweiggers Journ. 39 (1823) 142

jedoch, daß Wasserstoff und Sauerstoff nicht immer zur Wasserbildung veranlaßt werden können. Bei dieser Gelegenheit bemerkt er, daß Platin, welches kurz zuvor durch Wasserstoff zum Glühen gebracht worden war, immer schnell wieder erglühte, daß aber das Glühen ausblieb, wenn das Platin einen Tag, besonders an kalter, feuchter Luft sich selbst überlassen war, ja ein und dasselbe Platinpräparat wies sogar manchmal glühende und nichtglühende Stellen auf. Ähnliches haben Dulong und Thénard (loc. cit.) festgestellt, die auch zuerst auf die Vernichtung der Platinwirkung durch Quecksilber hingewiesen haben. Um dieselbe Zeit wurde die verzögernde Wirkung, welche verschiedene Gase, z. B. Kohlenoxyd und Aethylen, auf die Wasserbildung ausüben, von Turner¹⁾ und V. Ch. Henry²⁾ entdeckt, anlaßlich von Untersuchungen über die Anwendbarkeit des Platins zur Analyse zusammengesetzter Gasmischungen. Viel später zeigte dann Böttger, daß Ammoniak die Zündkraft des Platins vernichtet³⁾. Schweigger⁴⁾ bestätigte und erweiterte diese Beobachtungen, indem er auf die analoge Wirkung des Schwefelwasserstoffs, des überzeugenden Gases, sowie der Dämpfe des Schwefelammoniums und des Schwefelalkohols hinweist und in dieser Hemmungswirkung die Ursache dafür erkennt, daß das Platin Ammoniak und Schwefelwasserstoff gar nicht und das ülbildende Gas erst bei 300° zur Vereinigung mit Sauerstoff zu bestimmen vermag. Schweigger bespricht auch die Bedingungen, unter denen Erholung des Platins eintritt. Döbereiner selbst konstatierte nicht lange nachher, das Salzsäure, im Gegensatz zu Salpeter- und Schwefelsäure, Platinmohr zur Alkohol-oxidation untauglich macht, wahrscheinlich infolge einer Oxydation zu Chlor⁵⁾. Faraday⁶⁾ stellte unter anderem die hemmende Wirkung des Chlors beim Eintauchen des Platin in Chlorknallgas fest, Artus⁷⁾ weist auf die Unbrauchbarkeit der Döbereinerschen Platinpillen hin, wenn der zu den eudiometrischen Versuchen verwendete

¹⁾ Turner, loc. cit. Fußnote 4, S. 19 und Fußnote 1, S. 29

²⁾ V. Ch. Henry, Phil. Trans. 2. Part (1824), 266; Phil. Mag. first Series 65 (1825) 269.

³⁾ Böttger, Ueber Platinschwamm und die dessen Zündkraft völlig aufhebende Eigenschaft der mit Ammoniak vermischten Luft, Schweiggers Journ. [3] 63 (1831) 370.

⁴⁾ Schweigger, Schweiggers Journ. [3] 63 (1831) 370.

⁵⁾ Döbereiner, Journ. f. prakt. Chem. 1 (1834) 369.

⁶⁾ Faraday, Phil. Trans 1 Part (1834) 71.

⁷⁾ Artus, Ueber Vernichtung der Zündkraft des Platinschwammes durch Schwefelwasserstoff, Journ. f. prakt. Chem. 6 (1835) 176

Wasserstoff Schwefelwasserstoff enthält, W. K. Henry¹⁾ zeigt, daß die hemmenden Substanzen nicht allein die Vereinigung der Gase durch Platin, sondern auch die Vereinigung durch die Entladung einer Leidener Flasche verhindern, und Painell²⁾ findet, daß völlige Trockenheit die Gase zu chemischen Reaktionen unfähig macht, da z. B. trockener Schwefelwasserstoff nicht auf Blei, Quecksilber und Kupfersalze einwirkt. Endlich bezieht das Gebiet der katalytischen Hemmungen auch die von Edmund Davy³⁾ gefundene schützende Wirkung, welche Zink auf Eisen ausübt, das dem Angriff des Seewassers ausgesetzt ist, und die von Schönbein⁴⁾ entdeckte Passivierung der Metalle. Die beiden letzt-

¹⁾ W. K. Henry, The Lond. and Edinb. Phil. Mag. and Journ. of Science [3] 55 (1836) 324; siehe auch Turner, Jamesons Journ. 11 (1824) 99, 331. W. K. Henry erwähnt auch die Beschleunigung, welche die Verbrennung des Kohlenoxyds zu Kohlensäure unter dem Einfluß des Platinschwamms erfährt, wenn die Kohlensäure, sobald sie sich bildet, durch Aetzkalk absorbiert wird.

²⁾ Painell, Ueber einige Beispiele von gehemmter chemischer Einwirkung, Athenaeum 1841, 624. Von Fourcroy war schon zu Anfang des 19. Jahrhunderts darauf aufmerksam gemacht worden, daß sich schweflige Säure mit Sauerstoff gemischt, in trockenem Zustande unverändert aufbewahren läßt, während sich in Berührung mit Wasser Schwefelsäure bildet [zitiert nach Gay-Lussac, Ann. d. Physik [1] 27 (1807) 112].

³⁾ Edmund Davy, Nachricht über einige Versuche, die in dem Hafen von Kingstown kürzlich in der Absicht angestellt wurden, um Metalle und besonders das an denselben angebrachte Eisenwerk gegen die Wirkung des Seewassers zu schützen, Journ. f. prakt. Chem. 7 (1836) 129. Da jedoch das Zink dadurch schützt, daß es an Stelle des Eisens oxydiert zu werden scheint, so hegt hier keine Katalyse im engeren Sinne vor. Siehe über die schützende Wirkung des Zinks auch schon Humphry Davy, Phil. Trans. 114 (1824) 151, oder Phil. Mag. [1] 64 (1824) 30, 233, 65 (1825) 203. Feinere Untersuchung über die Schätzung der Metalle durch elektrochemische Mittel, Phil. Trans. 1. Part (1825) 328. Siehe ferner auch Tassell Grant, Journ. f. prakt. Chem. 7 (1836) 290, Mallet, Ueber die Zerstörung des Guß- und Schmiedeeisens im Wasser, Athenaeum 1840, 908; Schönbein, Bemerkungen über Haitleys Verfahren, das Eisen gegen die chemische Wirkung des Seewassers zu schützen, Journ. f. prakt. Chem. 13 (1838) 315.

⁴⁾ Z. B. Schönbein, Journ. f. prakt. Chem. 13 (1838) 311; Osann, Ebenda 12 (1838) 129. Faraday sieht die Ursache der Passivität in einem schützenden Ueberzug von Eisen, Mousson in einer schützenden Schicht von salpetriger Säure, und Fischer will die Erscheinung durch ein wechselndes Affinitätsverhältnis des Eisens erklären. Von weiterer Literatur über hemmende Wirkungen aus jener Zeit: siehe Marbach, Versuche über einige Kontaktsubstanzen, welche das Verbrennen anderer fördern oder hemmen, Journ. f. prakt. Chem. 19 (1840) 144; Turner, 5. Ausgabe von dessen Chemie, S. 647 (Theoretisches über Hemmungen beim Platin usw.).

genannten Hemmungserscheinungen, denen wir im Kapitel „Physikalische Faktoren in der Katalyse“ noch begegnen werden, schließen sich eng an einige ältere Beobachtungen an, die anlässlich einer von der französischen Regierung angeordneten Umarbeitung der Münzen im Jahre 1829 zuerst von Dumas¹⁾ zur Sprache gebracht wurden.

Dumas machte, im Gegensatz zu den früheren Beobachtungen, darauf aufmerksam, daß Gußeisen nicht angegriffen wird, wenn man es der Einwirkung von siedender Schwefelsäure bei Gegenwart von Silber aussetzt. Auch Erdmann²⁾ bestätigte, daß in einem Gemisch von Silber und Eisennägeln das Eisen nicht von Salpetersäure angegriffen wird; er stellte jedoch fest, daß es auch vorkommt, daß weiches Eisen, zugleich mit dem Silber, einer intensiven Lösung anheimfällt. Dabei konnte er unter Umständen das Auftreten von Erscheinungen konstatieren, welche lebhaft an die Pulsationen erinnern, welche Ostwald³⁾ und Brauer⁴⁾ bei der Lösung des Chroms in Säure aufgefunden haben. Während die Auflösung des Silbers gleichmäßig von statten ging, wechselten beim Eisen Zeiten der Ruhe mit Zeiten heftiger Einwirkung mehrmals hintereinander ab. Das Silber bewirkt also gewissermaßen eine rhythmisch periodische Eisenpassivierung, die auch späterhin zum Gegenstand von Untersuchungen geworden ist⁵⁾. Da Erdmann zeigen konnte, daß das Eisen vor Auflösung geschützt wird, wenn man es durch Eintauchen in eine Silbernitratlösung mit einem dünnen Silberhäutchen überzieht, während es heftig angegriffen wird, wenn sich das Silber in kristallinischer Form auf dem Eisen abscheidet, so bringt er die ungleiche Angreifbarkeit des Eisens zu diesen Verhältnissen in Beziehung. Fischer⁶⁾ glaubt dagegen, daß das Eisen nur scheinbar nicht angegriffen werde,

¹⁾ Dumas, Ann. de l'Indust. franc., Mai 1829

²⁾ O. L. Erdmann, Ueber das merkwürdige elektrochemische Verhalten der Salpetersäure und der Silbernitratlösung zu metallischem Eisen, Schweiggers Jahrb. [3] 27 (1829) 23.

³⁾ Ostwald, Zeitsch. f. physik. Chem. 35 (1900) 83, 204.

⁴⁾ Brauer, Zeitschr. f. physik. Chem. 38 (1901) 441

⁵⁾ Die periodisch wechselnde Reaktionsgeschwindigkeit bei der Auflösung des Chroms in Säuren könnte ebenfalls durch die zufällige spurenweise Beimengung eines anderen Metalls bedingt sein, womit im Zusammenhang stehen dürfte, daß der Ostwaldsche Versuch bisher nicht mit gleichem Erfolge wiederholt werden konnte.

⁶⁾ Fischer, Ueber Metallreduktion, S. 88. Einige Bemerkungen zu Dr. Wetters Aufsatz: „Ueber den elektrodynamischen Zustand, welchen Eisen durch Berührung mit salpetersaurer Silberauflösung usw. erlangt“, Schweiggers Jahrb. [3] 27 (1829) 121.

weil es sich „langsam und ohne Gasentwicklung oxydicire und auflöse“¹⁾).

Wie die Lösung des metallischen Eisens Hemmungserscheinungen unterworfen ist, so weist umgekehrt auch die Ausscheidung des Eisens (als Oxyd z. B.) aus seinen Lösungen Verzögerungen auf. Rose²⁾ fand, daß die Fällung des Eisenoxys und auch anderer Oxyde durch Alkalien durch alle bei erhöhter Temperatur zersetzbaren, wasserlöslichen organischen Substanzen verhindert wird, und Bischof³⁾ benutzte die fällungshemmende Wirkung jener Körper⁴⁾, um die Absetzung des Eisens in Mineralwässern hintanzuhalten, eine Methode, welche sicherer zum Ziele führte, als diejenige von Klapproth⁵⁾ und Link⁶⁾, die auf der Zugabe eines Stückchens blanken Eisens zu dem betreffenden Wasser basierte. Die modernen Ausläufer dieser Untersuchungen werden durch Arbeiten von Lobry de Bruyn und Roskowski repräsentiert, welche bei den Beispielen für „negative Induktion“ angeführt sind⁷⁾).

Beobachtungen dieser Art sowie in noch höherem Grad ihre positiven Gegenstücke waren es auch, die Liebig zu seinen Vorstellungen der Uebertragung chemischer Aktivität (oder Inaktivität) Veranlassung gaben, und die Kessler im Jahre 1863 zu seiner meisterhaften Fassung des Begriffs der „chemischen Induktion“ führten, wovon später ausführlich die Rede sein wird⁸⁾).

Es war ein überaus reiches und mannigfaltiges Tatsachenmaterial, auf welches Kessler seine Betrachtungen anwenden konnte, standen ihm doch außer seinen eigenen zahlreichen Beobachtungen⁹⁾ diejenigen von Löwenthal und Lenssen¹⁰⁾ zur Verfügung, sowie die fast unerschöpfliche Fundgrube von Tatsachen, welche Schönbein¹¹⁾

¹⁾ Siehe auch die Arbeiten von Keir und Wetzlar, Schweiggers Jahrb. [2] 26 (1829) 206

²⁾ H. Rose, Ann. d. Physik [2] 7 (1826) 85; Schweiggers Jahrb. [2] 17 (1826) 485.

³⁾ Bischof, Ueber die Mittel, die Fällung des Eisens aus den Mineralwässern zu verhüten, Schweiggers Jahrb. [8] 27 (1829) 26.

⁴⁾ Vor allem Zucker, Gummi usw

⁵⁾ Klapproth, Klapproths Beitr. 4 (1807) 396

⁶⁾ Link, Links Archiv 7, 192.

⁷⁾ Siehe im Kapitel. Den katalytischen verwandte Erscheinungen, S. 302, 304.

⁸⁾ Ebenda.

⁹⁾ Ebenda.

¹⁰⁾ Löwenthal u. Lenssen, Ebenda.

¹¹⁾ Schönbein, Ebenda; siehe ferner im folgenden (dieses Kapitel) auch Kahlbaum, Schaer und Thon: Christian Friedrich Schönbein 1799—1868, in Kahlbaums Monographien aus der Geschichte der Chemie G (1901), Leipzig.

der Lehre von der Katalyse und deren Nachbargebieten eröffnet hat. So füllen in den Bereich der Induktionserscheinungen die zahllosen Beispiele von „Sauerstoffeiregung“¹⁾, die Schönbein anführt: unter Mithilfe des Lichtes wird Indigolosung beim Schütteln mit Luft durch Holzgeist, Weingeist, Leinöl, organische Säuren, wie vor allem Weinsäure, sowie auch durch schweflige Säure und andere Substanzen zerstört; auch stellte Schönbein beim Zitronen- und Terpentinöl, beim Benzaldehyd und beim Aether fest, daß sich diese Körper in lufthaltigen Flaschen im Sonnenlicht mit Sauerstoff beladen, wodurch sie die Fähigkeit erlangen, im „Dunkeln bei Luftabschluß oxydativ auf Phosphor, Arsen, Antimon, Indigolosung, Jodkali und Guajak tinktur einzuwirken.“ Es stehen diese Befunde durchaus mit den neuesten Untersuchungen im Einklang. So konstatierte Ditz²⁾ beim gestandenen, unreinen Aether das Vorhandensein eines Peroxyds, und das nämlich wurde durch eine Reihe von Arbeiten beim Benzaldehyd nachgewiesen³⁾.

Nicht weniger bemerkenswert sind Schönbeins rein katalytische Beobachtungen. So verfolgte er, in die Fußstapfen von Berzelius tretend, die allgemeine Verbreitung der Wasserstoffperoxydzersetzung in der Natur. Er zeigte, daß den verschiedenartigsten Fermenten, der Hefe, der Diastase, dem Emulsin und einer Unzahl von wäßrigen Pflanzenauszügen diese Fähigkeit zukommt, deren Analogie mit dem Platin ihm ebenso bedeutungsvoll erscheint wie seinerzeit Berzelius. Dementsprechend bezeichnet er die Platinkatalyse des Wasserstoffperoxyds als „das Urbild aller Gärungen“ und vermutet, daß seine Deutung der Platinwirkung „im allgemeinen auf sämtliche katalytische Erscheinungen aussudehnen“ sei¹⁾.

Zu dieser Verallgemeinerung hat vielleicht auch der Umstand beigetragen, daß Platin und Fermente einerseits und Wasserstoffperoxyd andererseits gerade bei den von Schönbein untersuchten katalytischen Reaktionen so häufig beteiligt sind. Unter anderem vermag eine

¹⁾ Die Entwicklung der theoretischen Anschauungen über Sauerstoffaktivierung, wie sie sich aus den Arbeiten von Hoppe-Seyler, Traube, Engler und Wild usw. ergibt, findet sich im Kapitel: Den katalytischen verwandte Erscheinungen, S. 233—239.

²⁾ Ditz, Ebenda; siehe daselbst auch die Arbeit von Rossolimo.

³⁾ Ebenda.

⁴⁾ Schönbein, Journ. f. prakt. Chem. 89 (1863) 335.

etwas Salpetersäure enthaltende Wasserstoffperoxydlösung durch Bleiessig katalysiert zu werden ¹⁾.

In Gegenwart des Wasserstoffperoxyds wurde ferner durch Platinmohr, Gold, Silber, organische Fermente und rote Blutkörperchen die Guajaktinktur gebläut ²⁾, die Entfärbung der Indigolösung durch Wasserstoffperoxyd wird beschleunigt durch Eisenvitriol, Platinmohr oder rote Blutkörperchen ³⁾, und die Katalyse des Wasserstoffperoxyds durch die beiden letztgenannten bildete das Objekt, an welchem Schönbein die hemmende Wirkung durch Spuren von Blausäure auffand ⁴⁾; bei den Fermenten konnte er außerdem die schon viel früher (loc. cit.) für das Platin nachgewiesene Vergiftung durch Schwefelwasserstoff konstatieren ⁵⁾. Endlich bewirkt das Platin die momentane Bläuung des Jodkaliumkleisteis ⁶⁾ durch den Luftsauerstoff, den Zerfall der Hypochlorite in Sauerstoff und Chloride ⁷⁾, die Beschleunigung der Oxydation einer Ammoniaklösung durch Permanganat ⁸⁾, sowie einer Indigolösung durch Chlorsäure ⁹⁾. Die letztere Reaktion wird gleichfalls durch Eisensalze hervorgerufen. Schönbeins Beobachtungen sind so mannigfaltiger Art, daß es nicht leicht ist, unter den späteren katalytischen Untersuchungen solche aufzufinden, die nicht irgend eine Beziehung zu jenen erkennen lassen, die nicht als eine Verallgemeinerung eines von Schönbein notierten Einzelfalles erscheinen ¹⁰⁾. So zeigte Schaeer ¹¹⁾ z. B., daß die Oxydation des Indigos ¹²⁾ mit Wasserstoffperoxyd auch durch Silbernitrat beschleunigt wird, und bei der nämlichen Reaktion wies Stassano ¹³⁾ die katalytische Wirksamkeit des Sublimates nach. Auch der hervorragende Platz, den die kataly-

¹⁾ Schönbein, Journ. f. prakt. Chem. 86 (1862) 99.

²⁾ Schönbein, Ebenda 89 (1863) 32, 325.

³⁾ Schönbein, Ebenda 75 (1858) 79, 78 (1859) 90.

⁴⁾ Schönbein, Ebenda 105 (1868) 202; Zeitschr. f. Biol. 3 (1867) 140; siehe ferner: Schaeer, Zeitschr. f. Biol. 6 (1870) 467; Jacobson, Zeitschr. f. physiol. Chem. 16 (1892) 366. Auch die guajakblauende Fähigkeit der Fermente ist denselben Vergiftungserscheinungen durch Blausäure unterworfen.

⁵⁾ Schönbein, Journ. f. prakt. Chem. 89 (1863) 840.

⁶⁾ Schönbein, Ebenda 105 (1868) 207, 208 (Fußnote).

⁷⁾ Schönbein, Ebenda 98 (1866) 80.

⁸⁾ Schönbein, Ebenda 75 (1858) 101, 102.

⁹⁾ Schönbein, Ann. d. Physik [2] 105 (1858) 265.

¹⁰⁾ Vgl. die vielen Abhandlungen Schönbeins in den Banden der Verhandlungen der naturforschenden Gesellschaft zu Basel.

¹¹⁾ Schaeer, Ann. Chem. 323 (1902) 32.

¹²⁾ Ebenso verhält sich die Reaktion zwischen Wasserstoffperoxyd und Alom.

¹³⁾ Stassano, Compt. rend. Soc. Biol. 1905, 891.

lytische Wasserstoffperoxydzersetzung durch die verschiedensten Agentien in den modernen Untersuchungen einnimmt, ist wenigstens zum Teil Schönbein zu verdanken. Zum Teil führen jedoch die Spuren viel weiter zurück, über Berzelius hinaus, zu Thénard, der im Jahre 1818¹⁾ seine klassische Untersuchung über das Verhalten des Wasserstoffperoxyds gegenüber den verschiedensten Körpern, wie Metallen, Metalloxyden, Blutfibrin, tierischem Gewebe, Säuren, Alkalien, ja sogar Alkaloiden, wie Morphinum, veröffentlicht hat.

Thénard konstatierte schon die unbegrenzte Wirksamkeit der feinzerteilten Edelmetalle und die ähnlich lang anhaltende Wirkung des Fibrins. Auch nahm er hierbei von einer wichtigen, negativ-katalytischen Erscheinung Notiz. Er beobachtete nämlich, daß die Zersetzung des Wasserstoffperoxyds durch fein zerteiltes Gold beim Ansäuern aufhört und erst nach Neutralisierung der Säure wieder beginnt. Ueberhaupt konnte er unter allen Umständen eine schützende Wirkung der Säure auf das Wasserstoffperoxyd wahrnehmen. Es ist diese Schutzwirkung für Schwefelsäure und Phosphorsäure durch eine neuere Arbeit von Spring²⁾ bestätigt worden, nicht aber für Salzsäure und Salpetersäure, welche letztere sogar nach den Angaben Springs das Wasserstoffperoxyd zersetzen.

Der Untersuchung über das Wasserstoffperoxyd war eine in ihrer Art nicht minder bemerkenswerte Arbeit des nämlichen Forschers vorausgegangen. Dieselbe betraf die Zersetzung des Ammoniaks in Wasserstoff und Stickstoff unter dem Einfluß verschiedener Metalle³⁾. Es hatte sich hierbei herausgestellt, daß Eisen in geringerer Menge und bei niedrigerer Temperatur als Kupfer wirksam ist, und daß Kupfer wiederum einen bedeutend stärkeren Einfluß als Silber, Gold und Platin entfaltet. Wie bei der ähnlichen früher entdeckten Zersetzung des Alkohols findet auch hier eine Veränderung der physikalischen Eigenschaften der wirksamen Metalle statt, wie dies zuerst von Berthollet (Sohn) bei der Einwirkung von Ammoniak auf Eisen beobachtet, später von Savart⁴⁾ und Despretz⁵⁾ zum Gegenstand

¹⁾ Thénard, Mémoires de l'Acad. des Sciences 3 (1818) 385, siehe ferner Thénard, Ann. Chim. Phys. [2] 9 (1818) 96.

²⁾ Spring, Zeitschr. f. physik. Chem. (Ref.) 19 (1896) 161.

³⁾ Thénard, Resultate der Versuche über das Ammoniak, Ann. Chim. Phys. [1] 85, (1818) 61.

⁴⁾ Savart, Ueber Zerlegung des Ammoniaks durch die Metalle, Ann. Chim. Phys. [2] 37 (1828) 326.

⁵⁾ Despretz, Beobachtung über die Veränderung, welche Metalle in ihren

gründlichen Untersuchungen gemacht wurde, deren Resultate mit einer auf Grund der Thénardschen Arbeit aufgestellten Theorie von Ampère übereinstimmen, wonach der Prozeß der Ammoniakzersetzung mit der Bildung einer intermediären Stickstoffmetallverbindung verknüpft ist¹⁾.

Endlich sei noch der umgekehrte Vorgang der pyrochemischen Ammoniaksynthese aus Stickoxyd und Wasserstoff bei Gegenwart der Oxyde des Zinks, des Zinns, des Kupfers und vor allem des Eisenoxyds, sowie solcher Substanzen, die Gase zu kondensieren vermögen, wie Bimstein, erwähnt²⁾; auch gehört hierher wohl die von Austin³⁾ beobachtete Ammoniakbildung unter der Einwirkung feuchter Eisenfeile und die von Faraday⁴⁾ beschriebene Ammoniaksynthese aus Stickstoff und Wasserstoff durch Kalilauge unter Vermittlung oxydierbarer Metalle.

Eine solche beschleunigende Wirkung von Alkalien erwähnt schon Nasse⁶⁾, anlässlich seiner Beschreibung einer Essigsäurebildung, beim monatelangen Stehenlassen von Kohlensäure und Luft mit ganz wenig Wasser. Er sagt, daß bei Zusatz von Soda die Essigsäurebildung weit schneller erfolge.

Ueberblickt man noch einmal die vorliegende gedrängte Skizze der historischen Keimpflänzchen katalytischen Wissens, so ist darunter nicht eines, das sich nicht zu einem kräftigen Baume ausgewachsen hätte, dessen einzelne Zweige und Zweiglein heute kaum mehr zu zählen sind.

physikalischen Eigenschaften durch das Ammoniakgas unter Mitwirkung der Hitze erleiden, Ann. Chim. Phys. [2] 42 (1829) 122

¹⁾ Bei der Wasserstoffperoxydzersetzung ist dagegen der Gedanke, daß eine intermediär auftretende Verbindung des Metalls von Bedeutung sei, damals noch nicht in Betracht gezogen worden. Denn trotzdem Thénard auf die Analogie der Wasserstoffperoxydzersetzung mit derjenigen des Ammoniakals unter dem Einfluß von Metallen hinweist (was er auch bezüglich der alkoholischen Gärung und der Knallsilberexplosion getan hat), ist er der Ansicht, daß bei ersterem Vorgang elektrische Phänomene im Spiel sind.

²⁾ Reiset, Ueber das Verfahren von Varrentrapp und Will, den Stickstoff in den organischen Verbindungen zu bestimmen, und über einige neue Umstände der Ammoniakbildung, *Compt. rend.* 15, (1842) 154.

²⁾ Austin, zitiert nach Bischof, Ueber die von Faraday beobachtete Ammoniakbildung, Schweigger's Jahrb. 15 (1825) 204.

⁴⁾ Faraday, *Ebenda* 15 (1825) 204.

^{b)} Nasses Schreiben an John, Schweiggers Beitr 4 (1812) 111

Aus der Hydrolyse der Stärke durch wäßrige Auszüge von gekeimter Gerste, wie sie schon 1785 von Irvine¹⁾ und 1814 von Kirchhof gefunden wurde, und die ebenfalls in das Jahr 1785 fallende Entdeckung der erweißlösenden Wirkung des Magensaftes durch Spallanzani, wuchs die große Zahl fermentativer Hydrolysen der verschiedenartigsten Substrate heraus, unter denen das Studium der Spaltung des Amygdalins²⁾ und des Salzins³⁾ an die Namen von Robiquet, Liebig, Wöhler und Berzelius geknüpft ist. Die Auffindung des Pepsins ist Eberle und Schwann, diejenige des Trypsins Corvisart zu verdanken. Aus der Stärkespaltung durch Säuren entwickelte sich die nicht minder beträchtliche Menge gleichartiger Zersetzungen, von welchen Rohrzuckerinversion und Esterkatalyse die heute am meisten bekannten Reaktionen sind.

Der katalytisch beschleunigten Wasseraufnahme entspricht die katalytisch beeinflusste Wasserabspaltung. An ihren ältesten Repräsentanten, die Aetherbildung, schließt sich in der Folge die Unzahl organischer Synthesen an, die unter Wasseraustritt bei Gegenwart von Säuren erfolgen.

Den über 100 Jahre alten Beobachtungen über die Autoxydation des Phosphors reihen sich die von Schönbein bis zum heutigen Tage festgestellten Beispiele von Sauerstoffaktivierung und Autoxydation an.

Die verbindende Wirkung des Platins auf Wasserstoff und Sauerstoff wurde auf mehr und mehr Gasgemische angewandt, und die Stelle des Platins ist bei diesem und jenem Gasgemisch mit Vorteil durch andere Metalle ersetzt worden, so durch Nickel bei den katalytischen Wasserstoffübertragungen, welche besonders Sabatier und Senderens an den verschiedensten Körpern erprobt haben.

Nicht weniger mannigfaltig als die Synthesen sind die katalytischen Zersetzungen, welche aus den ersten hierhergehorigen Beobachtungen der Alkohol-, der Ammoniak- und der Wasserstoffperoxydzerersetzung unter dem Einfluß von Porzellan, von Metallen

¹⁾ Irvine, zitiert nach Ostwald, Aeltere Geschichte der Lehre von den Berührungswirkungen, Dekanatsprogramm. Leipzig 1897/98, S. 10

²⁾ Siehe Liebig's und Wöhler's klassische Untersuchung über das Bittermandelöl, Ann. Chem. 22 (1839) 1. Schon im Oktober 1836 schrieb Wöhler an Liebig über das später als Emulsin bezeichnete, amygdalinspaltende Prinzip der bitteren Mandeln: „Welche Substanz in den Mandeln erzeugt in Berührung mit Amygdalin das Bittermandelöl? Wirkt sie durch gegenseitige Zersetzung oder wie das Ferment katalytisch?“

³⁾ Berzelius, Jahresber. d. Chem. 1846, 395.

oder auch von Fermenten im Lauf der Zeit herausgebildet wurden: Ferner kann die Tätigkeit der Stickoxyde beim Bleikammerprozeß als Urbild der Unzahl von „Katalysen durch Zwischenreaktionen“ angesehen werden, die sich bei wichtigen Vorgängen als wahrscheinlich herausgestellt haben.

Endlich hat sich auch das Gebiet der negativen Katalyse, seinen reichen Anfängen entsprechend, überaus mannigfaltig entwickelt.

Aber so vielgestaltig auch der Bau auf den im vorangegangenen kurz entworfenen Fundamenten katalytischen Wissens ausgeführt worden ist, so darf man doch kaum behaupten, daß etwas prinzipiell Neues in der gegenwärtigen Zeit hinzugekommen sei, findet sich doch nicht allein der Grundstock der Tatsachen, sondern auch der Kern unserer modernen Anschauungen über die Katalyse¹⁾ in Vorstellungen wieder, welche in den ersten Dezennien des vorigen Jahrhunderts von de Saussure sowohl als von Liebig ausgesprochen wurden²⁾.

Dabei darf freilich nicht außer acht gelassen werden, daß zwischen der alten und der modernen Geschichte der Katalyse eine Zeit der Oede liegt, in der Unkraut und unentwirrbares Gestrüpp die zutage geförderten Werte bis zur Unkenntlichkeit überwuchert hatte, und es darf nicht vergessen werden, daß es ein Schutt- und Trümmerhaufen war, aus dem die moderne physikalische Chemie die vergessene, verachtete und verlachte „Katalyse“ zu einer dominierenden Stellung emporgehoben hat. Vor allem ist der sich für das Gebiet der Katalyse interessierende Analytiker den alten Zeiten zu besonderem Danke verpflichtet.

Eine so energische Betonung der analytischen Seite, wie sie Döbereiner bei jeder neu gefundenen katalytischen Erscheinung an den Tag gelegt hat, finden wir, Schönbein ausgenommen, später bei keinem einzigen Forscher wieder, und zwar wußte Döbereiner *die positive und die negative Katalyse* mit gleichem Glück zu verwerten. Als Anwendung der ersteren sei nur an den eudiometrischen Gebrauch der Platinpillen erinnert, als Anwendung der letzteren an den Nachweis³⁾ der Essigsäure im Wein, vermöge der gärungshemmenden Einwirkung, welche Säuren auf eine gärende Zuckerlösung ausüben.

Im Verlaufe dieser Arbeit werden wir häufig Gelegenheit haben, auf die verschiedensten katalytischen Tatsachen älteren und neueren

¹⁾ Vgl. die beiden folgenden Kapitel.

²⁾ Ebenda.

³⁾ Döbereiner, Vermischte Erfahrungen über Platin, Gärungschemie usw., ein Schreiben an die Herren Kastner und Schweigger, Schweigger's Jahrb. 24 (1828) 412.

Datums zurückzugreifen, weshalb von einer Weiterführung der Geschichte der Katalyse von diesen Grundlagen aus bis zum heutigen Tage, um Wiederholungen zu vermeiden, abgesehen wurde. Auch haben die Theorien der Katalyse von den ältesten Zeiten an im folgenden Kapitel ihre besondere Besprechung gefunden.

II. Die Theorien der Katalyse.

Nicht weniger reichhaltig als das Tatsachenmaterial der katalytischen Erscheinungen sind die Theorien, welche dem Wesen derselben auf den Grund zu kommen suchen.

Selbst die Kinderjahre der Katalyse weisen eine Fülle von Gedanken und ingeniosen Erklärungsversuchen auf.

Schon im Jahre 1794 findet sich in einer Schrift der Mrs. Fulhame¹⁾ eine Ansicht über die Beteiligung des Wassers²⁾ bei chemischen Reaktionen, in welcher die Idee von dem, was in einer späteren Zeit als katalytisch bezeichnet wurde, schon deutlich zutage tritt. Es war die Vorstellung, daß das Wasser seine Wirkung dadurch ausübe, daß es in einer intermediären Reaktion verbraucht und wieder gebildet werde. Ihre Versuche führten Mrs. Fulhame zu dem Schluß, daß das „*Wasser Reduktionen zu begünstigen und zu beschleunigen vermöge.*“

In dasselbe Dezennum fällt auch der Versuch van Marums³⁾, die Beschleunigung der Entzündung des Phosphors durch umgewickelte Baumwolle und Harz durch eine Hinderung der Zerstreuung des Wärmestoffs zu erklären, und ähnliche Versuche, katalytische Erscheinungen auf verborgene Warmewirkungen zurückzuführen, finden sich auch später öfter, bis in die Gegenwart hinein.

So war Berthollet⁴⁾ der Meinung, der bei der Schwefelsäurefabrikation dem Schwefel beigemengte Salpeter wirke durch

¹⁾ Fulhame, An Essay on Combustion, London 1794, 8°, S. 132 ff.; siehe ferner den Auszug in den Ann. Chim. Phys. [1] 26 (1798) 58 ff. und Mellor, Journ. physical Chem. 7 (1903) 557.

²⁾ Die Notwendigkeit der Wassergegenwart zum Zustandekommen chemischer Reaktionen ist ja schon in sehr früher Zeit erkannt und in dem berühmten Satz: „*Corpora non agunt nisi fluida*“ enthalten.

³⁾ van Marum, Grens Journ. 3 (1796) 96.

⁴⁾ Berthollet, zitiert nach Gay-Lussac, Ann. d. Physik [1] 27 (1807) 112. Gay-Lussac zeigte jedoch, daß die Ansicht von Berthollet nicht richtig sein kann, da bei hoher Temperatur die Schwefelsäure zersetzt wird.

eine Temperaturerhöhung. So erklärte Thénard¹⁾ 1813 die Zersetzung des Ammoniaks unter dem Einfluß der Metalle durch die Annahme, daß dieselben die Temperatur der Röhre, in welcher die Zersetzung stattfindet, erhöhen. So vermutete Humphry Davy²⁾ 1818, daß die Wechselwirkung zwischen Platin oder Palladium und verbrennbaren Gasgemischen mit der Eigenschaft dieser Metalle, schlechte Wärmeleiter zu sein, verknüpft sei, und bei Pfaff³⁾ findet sich diese Anschauungsweise folgendermaßen formuliert:

„Daß dieselbe Menge von Wärme bei Platin, wegen der viel geringeren Kapazität für Wärme und ihres schlechten Leistungsvermögens für dieselbe, verglichen mit anderen Metallen, als Glut auftritt, scheint ohne Zweifel einen Hauptanteil an der großen Zündkraft des Platins zu haben“⁴⁾.

Selbst der jedem Erklärungsversuch der Katalyse feindlich gegenüberstehende Berzelius⁵⁾ zieht die Wärme wenigstens zum Vergleich heran, indem er von den katalysierenden Substanzen sagt: *„Sie wirken dabei im ganzen in derselben Art wie die Wärme“*

Nach de la Rive⁶⁾ beginnt die Knallgasvereinigung mit der Reduktion einer Oxydschicht, welche auch das scheinbar blanke Platin überzieht, durch den Wasserstoff. Die bei diesem Primärvorgang freierwerdende Wärme erhitzt das Platin, und das glühende Platin entzündet den nachströmenden Wasserstoff.

In neuerer Zeit hat Tommasi⁷⁾ die verbindende Wirkung feinzerteilter Körper, wie Platinschwamm, Kohlepulver usw. auf Gasgemenge zurückgeführt, auf die durch die Kondensation bedingte Wärmeentwicklung, und zwar sagt Tommasi, daß sich ein Gas unter dem Einfluß des Platinschwamms vorzugsweise mit demjenigen verbinde, welches bei seiner Verdichtung mehr Wärme freiwerden läßt.

Auch Berliner⁸⁾ spricht von der die Katalyse begünstigenden Wärme, und Loew⁹⁾ erwähnt die *„Modifikation der Wärmeschwin-*

¹⁾ Thénard, loc. cit. im historischen Teil, S. 34

²⁾ Humphry Davy, loc. cit. in der geschichtlichen Einleitung, S. 20.

³⁾ Pfaff, Ebenda S. 27, Fußnote 1.

⁴⁾ Ueber eine technische Verwendung der Reaktionswärme vgl. das Kapitel: Physikalische Faktoren in der Katalyse.

⁵⁾ Berzelius, Jahresber. d. Chem. 1836, 287.

⁶⁾ De la Rive, Compt. rend 7 (1838) 1061. Ann. d. Physik [2] 46 (1839) 489.

⁷⁾ Tommasi, Jahresber. d. Chem. 1878, 9; Bull. Soc. Chim. 38 (1882) 148.

⁸⁾ Berliner, Ann. d. Physik [3] 35 (1888) 791.

⁹⁾ Loew, Ber. d. chem. Ges. 23 (1890) 675; Tokyo of Agrioult. 2 (1895) 159; Journ. physical Chem. 4 (1900) 657.

ungen“, welche die letzteren beim Uebergang in das „Platinatom“ erfahren und die den am Platin verdichteten Sauerstoff in einen korrespondierenden Schwingungszustand versetzen sollen. Auch ist Loew der Ansicht, daß vermöge dieser „Modifikation“ der Wärmenwellen deren Energie leichter in chemische übergehe.

Verwandt mit dieser Hypothese von Loew sind die Anschauungen, welche Ipatiew¹⁾ über die Wirksamkeit der Katalysatoren geäußert hat, indem er die letzteren als einfache Energietransformatoren betrachtet. So sagt er z. B. anlässlich der katalytischen Zersetzung, welche Alkohol beim Erhitzen mit Tonerde erleidet:

„Es ist nun klar, daß die Tonerde als Katalysator instande ist, Wärmeenergie unter Umwandlung derselben in chemische Energie zu transformieren und darauf die Fähigkeit erlangt, zuerst ein Molekül Wasser aus zwei Molekülen Alkohol unter Bildung von Aether, und dann, wenn die Temperatur genügend hoch ist, noch ein zweites Molekül Wasser aus einem Molekül Aether unter Bildung eines Äthylalkoholwasserstoffes abzuscheiden. Diese Fähigkeit des Katalysators, eine Energieform in eine andere umzuwandeln und dadurch eine chemische Reaktion hervorzurufen, gibt die Möglichkeit, die große Klasse der katalytischen Reaktionen zu begreifen und zu umfassen. Wenn der Katalysator bei der gegebenen Temperatur nicht instande ist, eine gewisse Reaktion hervorzurufen, hängt dies davon ab, daß sein Vorrat an chemischer Energie zu klein ist; dessen ungeachtet müssen wir annehmen, daß er doch eine gewisse Reaktionsfähigkeit besitzt; und so wie die äußeren Bedingungen, z. B. die Wärmeenergie, sich entsprechend ändern, wird der Katalysator sogleich diejenige chemische Reaktion in dem ihn umgebenden Körper hervorrufen, welche seinen chemischen Eigenschaften entspricht. Die Tonerde z. B. wird dank ihrer Fähigkeit, Wasser zu adsorbieren, bei einer gewissen Spannung der Wärmeenergie die Abscheidung von Wasser aus organischen Verbindungen bewirken.“

Endlich kann auch die Hypothese von Irving²⁾ an dieser Stelle angeführt werden, welche auf der kinetischen Gastheorie basiert. Aus der Vermehrung der Zahl der Zusammenstöße der Moleküle, die die Oberflächenvergrößerung mittels poröser Kontaktkörper nach sich zieht, schließt Irving auf eine Vermehrung der inneren Energie, die eine geringere Wärmezufuhr von außen nötig macht, um die Reaktion einzuleiten.

So einleuchtend es aber auch scheinen mag, katalytische Phänomene mit der starken Beschleunigung in Zusammenhang zu bringen, welche chemische Reaktionen durch

¹⁾ Ipatiew, siehe seine zahlreichen Arbeiten in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft, vor allem: Katalytische Reaktionen bei hohen Temperaturen und Drucken (9. Mitteilung), Ber. d. chem. Ges. 37 (1904) 2986.

²⁾ Irving, Dissociation und Kontaktwirkung, Chem. News 54 (1886) 179.

die Wirkung der Wärme erleiden¹⁾, so sehr ist Vorsicht geboten gegenüber derartigen Erklärungsversuchen; denn in beiden Fällen werden die Reaktionen durchaus nicht in gleicher Weise beeinflusst. So wird, wie van't Hoff zeigte, durch Temperaturänderung bei chemischen Prozessen, die mit Wärmeaufnahme oder Abgabe verbunden sind, das Gleichgewicht der Reaktion verschoben²⁾, während den Katalysatoren eine solche Wirkung auf das Gleichgewicht nicht zukommt³⁾; Bildung und Zersetzung beschleunigen sie gleich stark. Auch spricht der von der Zersetzung durch Wärme völlig verschiedene Zerfall mancher Körper bei Gegenwart von Katalysatoren⁴⁾ nicht für eine durch die

¹⁾ Die meisten Reaktionen zeigen pro 10° Temperaturerhöhung eine Verdopplung bis Verdreifachung ihrer Geschwindigkeit. Bei der Umwandlung der Dibromessigsäure, $C_2H_3O_2Br_2 = C_2H_3O_2Br + HBr$, in wässriger Lösung bewirkte eine Temperaturerhöhung von 86° eine Geschwindigkeitsvermehrung um mehr als das 3000fache (van't Hoff, Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie, 2. Aufl., 1, 223 u. 224).

²⁾ Das Gleichgewicht verschiebt sich durch Temperatursteigerung zugunsten des endothermen Systems. Nach dem Satz vom „kleinsten Zwange“ reagiert ein chemisches System auf eine Temperaturänderung immer in solcher Weise, die die aufgezwungene Temperaturänderung rückgängig zu machen strebt (van't Hoff, Vorlesungen 1, 186; Nernst, Theoretische Chemie, 1909; Bredig, Chemie der extremen Temperaturen, Leipzig 1901, S. 16; Bredig, Die Elemente der chemischen Kinetik mit besonderer Berücksichtigung der Katalyse, Ergebnisse der Physiologie 1 (1902), S. 193 Fußnote 2).

³⁾ Dies beweisen die Untersuchungen über das Gleichgewicht bei der Reaktion $H_2 + J_2 \rightleftharpoons 2HJ$, wobei Lemoine, Ann. Chim. Phys. [5] 12 (1877) 5, den Wert 0,168 für die zersetzte Jodwasserstoffmenge bei 350° konstatierte, während Hautefeuille bei Gegenwart von Platinschwamm 0,19 fand. Dasselbe Resultat erhielt Ditte, Compt. rend. 74 (1872) 980, bei seinen Versuchen über die Bildung des Selenwasserstoffs mit und ohne Bismut, wo er im ersteren Falle den Wert 46,82, im letzteren Falle den Wert 45,2 feststellte.

⁴⁾ Z. B. bei der pyrochemischen Zersetzung des Alkohols [siehe außer den alten Arbeiten, loc. cit., die im Kapitel „Physikalische Faktoren in der Katalyse“ erwähnten Arbeiten von Ipatiew, Ehrenfeld u. a.], ferner bei der Zersetzung des Ammoniumtrats, bei welcher Reiset und Millon, Compt. rend. 16 (1843) Nr. 22, bei 160° und Platingegenwart die Bildung von Salpetersäure, Stickstoff und Wasser nach der Gleichung: $5(N_2O_5 \cdot N_2H_4O) = 2N_2O_5 + 16N + 20H_2O$ nachweisen konnten, während sich ohne Platin Stickstoffoxydul N_2O bildet. Dieselben Autoren (ebenda) nehmen auch Notiz von den ungleichen Spaltungsprodukten, die aus organischer Substanz beim Erhitzen mit und ohne ein Metall der Platingruppe entstehen. So bildet sich im ersteren Falle aus Weinstein säure farblose, kristallinische Substanz und Kohlensäure, während ohne Platin teerartige, empyreumatische Körper neben einem Gasgemisch auftreten, und ein ganz ähnliches Verhalten konstatierte neuerdings Schade bei der Zersetzung des Zuckers mit und ohne Platin (siehe

letzteren herbeigeführte bloße Steigerung der Wärmewirkung, und endlich würde sich der Einfluß von Katalysatoren in wässriger Lösung, so z. B. die der Wirkung der feinen Metallpulver völlig analoge, von wässrigen kolloidalen Platin-, Gold- und Silberlösungen, so nicht erklären lassen. Auch um eine Transformation von Wärmeenergie in chemische kann es sich nicht handeln, wenn keine Wärme zugeführt und eine Abkühlung der Umgebung durch die Funktion des Katalysators nicht wahrgenommen wird.

Auch schon zur Zeit des ersten Auftretens jener Hypothesen, welche die katalytischen Erscheinungen mit der Wärme in Zusammenhang brachten, wurden Bedenken gegen derartige Annahmen geäußert und Versuche zu deren Widerlegung angestellt. Nachdem Gay-Lussac¹⁾ gefunden hatte, daß Wasser in einem gläsernen Gefäße später kocht als in einem metallenen oder einem mit Metallfeilspänen oder Glaspulver beschickten Glasgefäß, zeigte nämlich Oerstedt, daß auch Eiskristalle denselben Einfluß auszuüben vermögen. Dadurch wurde aber eine Beteiligung der Wärme bei derartigen Auslösungserscheinungen ausgeschlossen, und damit wurde sie auch bei den von Schweigger²⁾ mit diesen letzteren in eine Reihe gestellten Zersetzungen des Ammoniak durch Metalle wenig wahrscheinlich.

Trotzdem reichen jedoch Schweiggers eigene Vorstellungen, die er an Stelle der von ihm kritisierten Hypothesen setzen wollte,

das Kapitel: „Definition und Gesetze der Katalyse“ S. 201, 202). Vgl. auch Gorup-Besanez, Ann. Chem. 63 (1861) 489.

¹⁾ Gay-Lussac, *Extrait d'un mémoire sur la déliquescence des corps*, Ann. Chim. Phys. [1] 82 (1812) 174; vgl. auch Gay-Lussac, Ueber den Einfluß des Luftdrucks auf die Kristallisation der Salze, Ebenda 87 (1813) 225; den *Mémoires d'Arcueil* 3 (1813), Oktober, entnommen.

²⁾ Schweigger, Schweiggers Beitr. z. Chem. u. Physik 7 (1813) 299. Nachschrift des Herausgebers zu der Arbeit von Thénard, Ueber die Zersetzung des Ammoniaks. Vgl. ferner Schweiggers Nachschrift zu der Uebersetzung der Arbeit von Herapath, Ueber Döhreiners neues Experiment, Schweiggers Journ. 39 (1823) 255, wo Schweigger bei der Platinwirkung von der „*disponierenden, vorbereitenden, oder die vorhandene, gleichsam befruchtenden Verwandtschaft*“ spricht; und Pfaff, Schweiggers Journ. 40 (1824) 1, erwähnt und diskutiert eine andere Schweiggersche Ansicht, wonach derselbe das *Phänomen unter die allgemeinen Gesetze der elektrischen Spitzenanziehung zu bringen versucht habe und von einem Haufwerk von feinen Platinspitzen* spricht. Das Glühen der Platinspitzen würde dann wahrscheinlich in der Vereinigung der entgegengesetzten Elektrizitäten in ihnen, welche sie den Gastheilen entziehen, bestehen. Siehe über die Spitzenwirkung auch Schweiggers Nachschrift zu der Uebersetzung von Dulong und Thénards Arbeit, Ebenda S. 229.

bei weitem nicht an diese heran. Denn in Davys und de la Rives Theorien muß auch der modernste Chemiker die geniale Idee bewundern. Die Wirksamkeit der Metalle auf brennbare Gasgemische würde danach in der Weise zustande kommen, daß die Kondensationswärme (Davy-Tommasi) oder die Wärmetönung der Primärreduktion (de la Rive) die Reaktion eben einleite, daß dann die durch die Reaktion frei werdende Wärme ihrerseits die Temperatur des Platin erhöhe, welches die Wärme nur unvollkommen abzuleiten vermag, daß hierauf die Temperaturerhöhung ein vermehrtes Fortschreiten der Reaktion bedinge, was seinerseits eine erneute Temperatursteigerung zur Folge hat, und daß so in wechselseitiger Steigerung das Platin zum Glühen und damit zur maximalen Reaktionsfähigkeit gelangt. Es würde ein solcher an das Prinzip der Dynamomaschinen — wo sich Magnetismus und Strom gegenseitig verstärken — erinnernder Vorgang demnach einem Explosionsprozeß ganz analog verlaufen.

Wenn auch diese Erklärung einer Anzahl katalytischer Reaktionen auf gewichtige Gegengründe stößt, so ist doch so viel sicher, daß reaktionseigene oder reaktionsfremde Temperatureinflüsse sich bei katalytischen Wirkung superponieren und ihrerseits die Reaktion beschleunigen können. Wo die Temperaturerhöhung durch die Reaktion selbst bedingt ist, wie bei den Davy-Döbereinerschen Platinversuchen, muß dann dadurch eine Art Autokatalyse vorgetäuscht werden. Auch ist es sicher, daß der Zusatz gewisser Substanzen zu einem Reaktionsgemisch in einzelnen Fällen reaktionsbeschleunigend infolge einer Temperaturerhöhung des Gemisches zu wirken vermag. Eine solche Funktion kommt z. B. nach Bredig und Brown¹⁾ dem Kaliumsulfat bei der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl zu, indem der Zusatz durch seine Siedepunkterhöhung eine gesteigerte Erhitzung der konzentrierten Schwefelsäure und damit eine rasche Zerstörung der organischen Substanz ermöglicht. Bredig unterscheidet jedoch diese Art der Beschleunigung scharf von der „*katalytischen Wirkung*“, welche Quecksilber oder Kupfersulfat auf den nämlichen Prozeß ausüben.

Was nun Schweiggers²⁾ Ansichten betrifft, so läßt sich aus denselben, ganz im Gegensatz zu denjenigen von Davy, Pfaff usw. kein klarer, leitender Gedanke herauschälen. Es sind phrasenhafte Mischgebilde, zusammengesetzt aus grobmechanischen, kristallelektri-

¹⁾ Bredig u. Brown, Zeitschr. f. physik. Chem. 46 (1904) 502

²⁾ Schweigger, loc. cit. S. 42, Fußnote 2

schen und elektrochemischen Elementen. So spricht Schweigger davon, daß der zersetzende Einfluß der Metalle auf einer „*Polarität*“ beruhe, die eine neue Anordnung der Grundteilchen bewirke. An anderer Stelle vertritt er die Meinung, daß die katalytische Kraft nichts anderes als Elektrizität und Platin, ein *Collector electricus* sei¹⁾, und wiederum an anderen Orten spricht er von der entscheidenden „*Spitzenwirkung*“ und dem energischen vereinigenden Einfluß, der Körpern zukomme, die recht scharfe Spitzen zu bilden vermögen²⁾.

Nichtsdestoweniger hat Schweiggers Freund Döbereiner³⁾ sein Möglichstes getan, durch Versuche zu entscheiden, ob bei der Wirkung des Platin auf Gemische von Wasserstoff und Sauerstoff eine elektromotorische Tätigkeit im Spiele sei oder ob die Erscheinung durch eine besondere (Kristall-)form der kleinsten Platinteilchen bedingt werde⁴⁾. Nach vielen vergeblichen Versuchen mit den verschiedensten metallischen und nichtmetallischen Körpern kam jedoch Döbereiner zu der Ueberzeugung, „daß die Tätigkeit dieses Metalls (Platin) wahrscheinlich von ganz eigentümlicher Art, d. h. weder mechanisch noch elektrisch oder magnetisch sei“⁵⁾. Seine früher geäußerte Meinung, daß bei der Platinwirkung Kontaktelektrizität im Spiele sei⁶⁾, und seine Hypothese von der elektrochemischen Natur der Gärung⁷⁾ hielt Döbereiner im Gegensatz zu Schweigger⁸⁾ demnach später nicht mehr aufrecht⁹⁾.

Leider hat die Erkenntnis Döbereiners, daß den erwähnten merkwürdigen Wirkungen doch wohl etwas anderes als mechanische,

¹⁾ Zitiert nach Bezelius' Jahresber. d. Chem. 1844, 28.

²⁾ Schweiggers Journ. 40 (1824) 229; vgl. auch S. 42, Fußnote 2.

³⁾ Döbereiner, zitiert nach Gilbert, in dessen Annalen d. Physik [1] 76 (1824) 102: Noch einiges von Herrn Döbereiner.

⁴⁾ Siehe Schweigger, loc. cit.

⁵⁾ Nicht lange vorher wollte Lüdicke, Ueber den Einfluß des magnetischen Wirkungskreises auf die Kristallisation der Salze, Ann. d. Physik [1] 68 (1821) 76, bei der Kristallisation des essigsäuren Bleis, sowie des schwefelsäuren Eisens und Kupfers einen vermehrten Kristallabsatz auf der Fläche des Nordpols beobachtet haben.

⁶⁾ Nachschrift des Herausgebers zu Dulong's und Thénard's Arbeit, Ueber die Eigenschaften einiger Metalle usw., Schweiggers Journ. 39 (1823) 205.

⁷⁾ Döbereiner hatte dieselbe vor Gay-Lussac's Abhandlung über die Gärung, Journ. Chim. Physique 2 (1811) 198, zitiert nach Schweigger (siehe folgende Fußnote), ausgesprochen.

⁸⁾ Schweigger an Döbereiner, Schweiggers Jahrb. d. Chem. u. Physik 11 (1824) 460.

⁹⁾ Döbereiner an Schweigger, Schweiggers Jahrb. d. Chem. u. Physik 11 (1824) 457.

elektrische oder magnetische Ursachen zugrunde liegen müßten, nur bei wenigen Anklang gefunden. Und trotzdem Berzelius¹⁾ mit Hartnäckigkeit die Erklärungsversuche jener Erscheinungen bekämpfte, welche er unter dem Kollektivbegriff der „Katalyse“ zusammengefaßt hatte, grünte und blühte die Spekulation auf diesem Gebiete so schön wie auf keinem anderen.

Wie traurig es um die Erforschung dieses Wissenszweiges in den siebziger Jahren des vorigen Jahrhunderts bestellt war, beweist zur Genüge der Ausspruch Hüfners²⁾: „*An der katalytischen Kraft selbst als einem besonderen metaphysischen Wesen hat sich der wissenschaftliche Auflösungsprozeß bereits ruhig und in sanfter Weise vollzogen.*“ Nicht gerade schmeichelhaft lautet auch ein Ausspruch von Markownikoff³⁾, welcher sich über die „katalytische Kraft“, die man zur Erklärung der Bildung von zusammengesetzten Aethern herangezogen hat, folgendermaßen äußert: „*Die Vorteile einer solchen Er-*

¹⁾ Vgl. z. B. Berzelius, Einige Ideen über eine bei der Bildung organischer Verbindungen in der lebenden Natur wirksame, aber bisher nicht bemerkte Kraft, Jahresber. u. d. physischen Wissenschaften 15 (1836) 237, und an anderen Orten in den Jahresberichten; siehe ferner Larboken i organiske Kemien 2, 924 (Stockholm 1828), Berzelius, Lehrb. d. Chem., 3. Aufl., 6 (1837) 22 ff; Ann. d. Physik [2] 31 (1834) 273. Immerhin war Berzelius gegenüber seinen eigenen Hypothesen über die Natur der Katalyse durchaus nicht so streng, wie gegenüber den Ansichten, die von anderer Seite geäußert wurden, worauf verschiedene Stellen in den Jahresberichten hindeuten. So schreibt er: „*Die geheimnisvolle Wirkung, welche von einer Kraft von eigener Art zuschreiben, die aber wahrscheinlich elektrischer Natur ist und die wir katalytische Kraft nennen, hat viele Versuche zu Erklärungen hervorgerufen, wobei man nicht nötig haben würde, eine solche Kraft anzunehmen,*“ und eine andere Stelle lautet: „*Diese merkwürdige Kraft, Metamorphosen zu bewirken, ohne auf irgend eine Weise infolge von eigenen Verwandtschaften daran teilzunehmen, ist zu bewundern. Für den Augenblick ganz unbegreiflich, wird sie wohl mit der Zeit Phänomene veranlassen, welche das Geheimnis verraten. Da die Metamorphosen auf Verwandtschaftsspielen beruhen, welche in Wirksamkeit gesetzt werden, und diese wieder von elektrochemischen Gegensätzen abhängen, so ist es wohl möglich, daß das Phänomen am Ende auf den so eifrig widersprochenen und verworfenen und überall so verborgenen, aber kräftig wirkenden elektrischen Relationen durch Kontakt beruhen möge,*“ und wiederum an einem anderen Ort äußert sich Berzelius folgendermaßen über die Katalyse: „*Wenn ich sie eine neue Kraft nenne, so ist es dabei keineswegs meine Meinung, sie für ein von den elektrischen Beziehungen der Materie unabhängiges Vermögen zu erklären; im Gegenteil, ich kann nur vermuten, daß sie eine eigene Art der Aeußerung von jenen sei*“ [Berzelius, Jahresber. d. Chem. 1836, 243].

²⁾ Hüfner, Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 10 (1874) 148.

³⁾ Markownikoff, Ber. d. chem. Ges. 6 (1873) 1177.

ldung bestehen bekanntlich hauptsächlich darin, daß dieselbe nichts erklärt.“

Gewöhnlich wird die Hauptschuld an diesem wissenschaftlichen Auflösungsprozeß Liebig zugeschrieben. Wie man sich jedoch auch zu dieser Frage stellen mag, so sollte doch nicht ganz außer acht gelassen werden, daß sich Liebig große Verdienste um das Gebiet der Katalyse erworben hat und zwar einmal durch seine klare Einsicht, daß nur labile, schon an und für sich einer langsamen Umsetzung unterliegende Substanzen durch Katalysatoren im Sinne einer starken Beschleunigung dieser ihrer Umsetzung beeinflußt werden¹⁾, und dann ferner durch die aus seinen und Colins experimentellen Untersuchungen hervorgegangene Erkenntnis²⁾, wonach der Einfluß der Hefe nicht an das „geformte Ferment“³⁾ gebunden ist, sondern daß sich vielmehr das wirksame Prinzip durch Wasser ausziehen läßt, und daß dem Waschwasser hierauf während einiger Stunden die fermentative Wirksamkeit zukommt.

Mit diesem letzteren Befund, welcher der großen Entdeckung der zellenfreien Gärung durch Buchner nahe verwandt ist, war demnach im selben Jahre, als Turpin⁴⁾ den Grundstein zu der vitalisti-

¹⁾ Liebig, Ann. d. Physik [2] 48 (1839) 117; Ann. Chem. 30 (1839) 261, Journ. f. prakt. Chem. 18 (1839) 129, Liebigs organische Chemie, siehe über diesen Punkt das folgende Kapitel unter „Definition der Katalyse“, S. 166, 167.

²⁾ Ebenda.

³⁾ Ein lebendes Wesen sah jedoch Liebig in dem „festen Ferment“ nicht; denn diese Ansicht war es ja gerade, welche er von Anfang an mit einer nie ermüdenden Hartnäckigkeit bekämpfte [siehe die Polemik zwischen Liebig und den Vertretern der vitalistischen Auffassung des Gärungsprozesses: Liebig, Chemische Briefe, 20. Brief, Turpin, Ann. Chem. 29 (1839) 100, Pasteur, Ann. Chim. Phys. [3] 58 (1860) 323; Liebig, Ueber die Gärung und die Quelle der Muskelkraft, Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 1 (1870) 35].

⁴⁾ Turpin, Compt. rend. 9 (1839) Nr. 8; Ann. Chem. 29 (1839) 93, sagt dort, daß man unter Gärung verstehen muß: „Ein Zusammenwirken von Wasser und lebenden Körpern, die sich nützen und entwickeln durch Absorption eines Bestandteils des Zuckers, indem sie daraus entweder Alkohol oder Essigsäure abscheiden; eine rein physiologische Wirkung, welche anfängt und endet mit der Existenz von Infusorienpflänzchen oder Tierchen, deren Leben erst mit der totalen Erschöpfung der zuckerhaltigen nährenden Materie aufhört, wonach sie sich als schleimiger Absatz oder als Hefe am Boden des Gefäßes ansammeln.“ Dieser feine durchdachten Anschauung, welche in ähnlicher Weise früher schon Cagniard de Latour und lange nachher Pasteur ausgesprochen hat, seien als Gegenstück nur einige in das nämliche Jahr fallende Äußerungen eines Anonymus über „Das enträtselte Geheimnis der

schen Entwicklung der Anschauungen über die alkoholische Gärung gelegt hatte, der Keim für deren Untergang von ihm geborenen Todfeind gepflanzt worden.

Was nun die von Berzelius¹⁾ und Ostwald²⁾ angegriffene „Erklärung“ betrifft, welche Liebig Berzelius' „katalytischer Kraft“ gegenübergestellt hat, so möge vorausgeschickt sein, daß kurzlich Skrabal in einer sehr interessanten Arbeit³⁾ das Vorhandensein eines solchen Erklärungsversuches überhaupt bestritten hat. Nach Skrabal soll es sich gerade so wie bei Berzelius⁴⁾ und Mitscherlich⁵⁾ auch bei Liebig nur um einen „klassifikatorischen Akt“ gehandelt haben.

Damit mir nicht etwa die Absicht untergeschoben werde, ich hätte mich in dieser schwierigen Frage als „Schiedsrichter“ aufspielen

geistigen Gärung“, Ann. Chem. 29 (1839) 100, gegenübergestellt, die zum stärksten gehören, was menschliche Phantasie auf wissenschaftlichem Gebiete geleistet hat „Mit einem Wort, diese Infusorien fressen Zucker, entleeren aus dem Darmkanal Weingeist und aus den Harnorganen Kohlensäure, und zwar soll die Entleerung der Blase durch Magnetismus oder Elektrizität, die nach Schweigger und Döbereiner bei der Gärung im Spiele sind, zuwege gebracht werden.“ An einer anderen Stelle heißt es: „Ist die Quantität des Wassers zu gering, d. h. die des Zuckers zu groß, so tritt bekanntlich die Gärung nicht ein. Dies rührt daher, weil diese kleinen Wesen in der dicken Flüssigkeit ihren Platz nicht oder nur mit großer Anstrengung wechseln können, sie sterben an Unverdaulichkeit infolge des Mangels an Bewegung.“ Dann wird der Umstand, daß das ätherische Senfel die Lebhaftigkeit der Tiere aufhebt, auf „Olmachten“ derselben zurückgeführt, wie sie auch die „Flöhe durch Anisol“ bekommen sollen. Ferner soll das Solanin „brechenverregend“ auf die Gärungsinfusorien wirken, was in der Weise geschehe, daß sich die Tiere vertikal zusammenziehen und aus ihrem „Rüssel“ das „Fuselöl der Kartoffeln“ ausströmen lassen. Das „Fuselöl des Getreides“ soll dagegen „ausgeschwitzt“ werden. Zum tragischen Schluß gelangt dann der Roman, wenn die Tiere keinen Zucker mehr finden, so daß sie sich gegenseitig auffressen müssen, und die Kadaver zerlegen sich dann in Ammoniak und Spuren von Essigsäure. Einzig die Eier der Tiere bleiben als unverdauter Rest zurück und repräsentieren die gärunsfähige Hefe.

¹⁾ Berzelius, Jahresber. d. Chem. 1841, 452.

²⁾ Ostwald, Vortrag, Ueber Katalyse, gehalten auf der 78. Naturforscherversammlung zu Hamburg. Leipzig 1902, S 15—17, Zeitschr. f. Elektrochem. 7 (1901) 999.

³⁾ Skrabal, Die induzierten Reaktionen, ihre Geschichte und Theorie. Ahrens-Herz Sammlung. Stuttgart 1908, S 6.

⁴⁾ Berzelius, Lehrb. d. Chem. Jahresber. d. Chem. 1836, 237

⁵⁾ Mitscherlich, Ueber die chemische Verwandtschaft, Ann. Chem. 40 (1841) 207, Ueber die chemische Zersetzung und Verbindung mittels Kontaktsubstanzen, Ebenda 44 (1842) 186; Monatsb. d. K. Akad. d. Wissensch., Dezember 1841.

wollen, so seien die charakteristischen Aussprüche der einzelnen Forscher vergleichend einander gegenübergestellt, so daß sich jeder das Fazit selber daraus ziehen kann.

Von Mitscherlich hat Ostwald¹⁾ rühmend hervorgehoben, daß er in seiner Untersuchung über die Aetherbildung²⁾ der bekannten klassifikatorischen Äußerung³⁾ keinen Erklärungsversuch irgendwelcher Art angeschlossen habe, daß er über die Ursache der von ihm angeführten Beispiele von Kontaktwirkung⁴⁾ „kaum Andeutungen gemacht“⁵⁾, und daß er überhaupt mit solchen Äußerungen ungemein vorsichtig gewesen sei.

Mitscherlich⁶⁾ hat nun gesagt, daß die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff, die Rohrzuckerinversion, die Zersetzung des Ammoniaks durch Metalle, sowie der Zerfall des Wasserstoffperoxyds und des Kaliumchlorats bei Anwesenheit von Kontaktsubstanzen auf „*Absorptionen und Adhäsionen*“ zwischen festen und gasförmigen oder festen und flüssigen Körpern beruhe. So würde unter anderem die von Thénard beobachtete Detonation beim Einbringen von Kohle in Schwefelwasserstoff und Sauerstoff wahrscheinlich auf einer bloßen Verdichtung basieren⁷⁾. Und dann heißt es weiter⁸⁾:

„Aus derselben Ursache mögen sich viele Verbindungen bilden, wenn eine Substanz mit einer anderen im Ausscheidungsmoment in Berührung kommt, welche sonst gasförmig entweichen würde. Sind also schwache chemische Verwandtschaftskräfte nur wirksam, so kann die Verdichtung von gasförmigen Körpern die Kraft, womit sie gasförmigen Zustand anzunehmen streben, so aufheben, daß sie chemische Verbindungen eingehen können.“

¹⁾ Ostwald, Aeltere Geschichte der Lehre von den Berührungswirkungen, Dekanatsprogramm. Leipzig 1897/98, S. 81.

²⁾ Mitscherlich, Ueber die Aetherbildung, Ann. d. Physik [2] 31 (1834) 278, Lehrb., 2. Aufl., S. 3888.

³⁾ „Zersetzungen und Verbindungen, welche auf diese Weise hervorgerufen werden, kommen sehr häufig vor, wir wollen sie Zersetzungen und Verbindungen durch Kontakt nennen.“

⁴⁾ Mitscherlich, Ann. d. Physik [2] 51 (1841) 108.

⁵⁾ Ostwald, Dekanatsprogramm (loc. cit.) S. 43.

⁶⁾ Mitscherlich, Ann. Chem. 44 (1842) 186.

⁷⁾ Es ist dies übrigens eine Ansicht, die man, soweit sie diesen speziellen Fall betrifft, ruhig unterschreiben kann. Hier, wie überhaupt bei allen Theorien der Katalyse, ist zweifellos ein richtiger Kern vorhanden, der einer bestimmten Gruppe von Erscheinungen völlig gerecht zu werden vermag. Der Fehler, der bei allen hierher gehörigen Theorien begangen worden ist, ist lediglich in einer zu allgemeinen Fassung zu suchen.

⁸⁾ Mitscherlich, Ann. Chem. 44 (1842) 186.

Ferner hat Mitscherlich¹⁾ anlässlich einer Untersuchung von Boutron und Frémy geäußert²⁾, daß der Käsestoff seine Einwirkung auf den Milchzucker möglicherweise einer chemischen Verwandtschaft zur entstehenden Milchsäure verdanke³⁾.

Auch hat er sich mit der Sauerstoffübertragung bei der Schwefelsäurebildung unter Mitwirkung von Stickoxyden sowohl als von Platin beschäftigt und zusammenfassend endlich das folgende geäußert:

„Alle diese Prozesse, und unter diesen am meisten die Bildung der Aetherarten und des Aethers führen darauf, daß Zersetzung und Verbindung durch die Lage der Teile gegeneinander und ihre Stellung gehindert werden können, daß diese jedoch durch die Kraft, wodurch die Teile (Atome) von Substanzen, mit denen sie in Berührung kommen, angezogen werden, so verändert werden können, daß die Zersetzung oder die Verbindung erfolgt, daß diese Anziehung aber sehr stark und gegen Substanzen verschiedener Natur verschieden ist, zeigt das Verhalten der Gasarten gegen die Kohle und insbesondere gegen das Platinmohr. Berzelius nennt diese Kraft katalytische Kraft, mit demselben Recht, wie man Adhäsionskraft, Verdunstungskraft usw sagt, und bezeichnet damit eine Kraft, deren Wirkung darin besteht, chemische Verbindungen zu zersetzen, und die verschiedenen Substanzen, welche bei dieser Zersetzung chemisch sich nicht verändern, eigentümlich ist. Um nur den Vorgang zu bezeichnen, hat der Verfasser diese Substanzen Kontaktsubstanzen und den Prozeß selbst eine chemische Zersetzung oder Verbindung durch Kontakt genannt.“

Versuchen wir nun demgegenüber einen kurzen Abriss der Liebigschen Anschauungen zu geben. Da finden wir vorerst, daß Liebig⁴⁾ den Gedanken der Sauerstoffübertragung in seiner ganzen Bedeutung erkennt, und zwar unterscheidet er verschiedene Arten dieser Uebertragung, je nachdem die Sauerstoffabsorption, welche in letzter Linie die Ursache der vermittelten Oxydation ist, mit einer intermediären oder bleibenden Veränderung der absorbierenden Hilfs-substanz einhergeht oder nicht. So wirkt Platin ununterbrochen sauerstoffübertragend auf den Alkohol, ohne daß dabei aus dem Platin eine „eigentliche, den Oxyden analoge Verbindung entsteht“⁵⁾. Der Sauer-

¹⁾ Mitscherlich, Ann. Chem. 44 (1842) 200.

²⁾ Der Käsestoff verwandelt danach den Milchzucker in Milchsäure, die den Käsestoff in eine unwirksame Verbindung überführt, aus welcher er aber durch Zusatz von Natriumkarbonat wieder in Freiheit gesetzt werden kann und weitere Mengen Milchzucker umzuwandeln vermag.

³⁾ „Prädisponierende Verwandtschaft“.

⁴⁾ Liebig, Vermischte Notizen, Ann. Chem. 30 (1839) 129, speziell S. 144 ff.: Zur Theorie der Essigbildung

⁵⁾ Liebig führt als Beweis dafür an, daß der absorbierte Sauerstoff unter der Luftpumpe entfernt werden kann.

stoff bleibt in den Poren des Platin „in diesem eigentümlichen Zustand unverändert“. Wird nun das Platin mit Weingeist befeuchtet, so tritt dieser verdichtete Sauerstoff an den Wasserstoff desselben; es entsteht Aldehyd, welcher bei Ueberschuß von Sauerstoff in Essigsäure übergeht. Das Platin fährt fort, Sauerstoff anzuziehen und an den Weingeist abzugeben, ohne die geringste Veränderung zu erleiden ¹⁾.

Die Sauerstoffanziehung kann aber anderseits auch durch die Bildung einer chemischen Verbindung zustande kommen. Und hier stützt sich nun Liebig unter anderem auf eine Untersuchung von de Saussure ²⁾ über das Verhalten gärender Pflanzenstoffe gegen Wasserstoff und Sauerstoff, aus welcher hervorgeht, daß diese Substanzen eine Vereinigung des Knallgases bewerkstelligen, während ohne die Anwesenheit von Wasserstoff nur Oxydationsprodukte der gärenden Materie entstehen.

Genau so wie diese Oxydationsprodukte ihren Sauerstoff auf den Wasserstoff übertragen könnten, würde nun nach Liebig auch der Alkohol von verwesenden Stoffen, wie feuchten Hobelspänen, zur Oxydation veranlaßt, insofern diese Materien „den Alkohol fähig machen, Sauerstoff aufzunehmen“.

In dieser Sauerstoffübertragung sieht Liebig den Schlüssel zur Aufklärung der von ihm eingangs hervorgehobenen „rätselhaften“ Punkte ³⁾, denn er stellt die letztgenannte Sauerstoffübertragung in völlige Analogie zu der Wirksamkeit der Stickoxyde im Bleikammerprozeß, indem er sich äußert:

„Wenn man das Verhalten dieser Materie und alle Erscheinungen ins Auge faßt, so kann man sich über die Rolle, welche sie spielen, nicht täuschen.“

¹⁾ Liebig, Chemische Briefe, Brief X (1844), sagt über das Platin im Zustand feinsten Verteilung (Schwarz): „In diesem Zustand absorbiert es mehr wie 800mal von dem Volumen seiner Poren an Sauerstoffgas, und dieser Sauerstoff muß sich darin in einem Zustande der Verdichtung befinden, in welchem er dichter als flüssiges Wasser ist.“

²⁾ De Saussure, Bibliothèque universelle de Genève, Februar 1838, S. 980; Ann. Chem. 28 (1838) 180.

³⁾ Liebig, Ann. Chem. 30 (1839) 146, drückt sich hier folgendermaßen aus: „Die Essigsäurebildung auf gewöhnlichem Wege bedarf in Beziehung auf die dabei notwendige Mitwirkung fremder organischer Materie noch einiger Aufklärung, die sich, wie ausdrücklich hervorgehoben werden muß, lediglich auf die rätselhafte Weise erstreckt, wie sie dazu beitragen, um die Absorption des Sauerstoffs durch den Alkohol einzuleiten und zu begünstigen. Der chemische Prozeß selbst ist eine Verbrennung in niedriger Temperatur, die man bekanntlich, insofern sie organische Materien erfahren, Verwesung nennt.“

Die Verwandlung des Alkohols in Essigsäure ist absolut derselbe Vorgang wie der Schwefelsäurebildungsprozeß. So wie durch das Stickstoffoxydgas der Sauerstoff der Luft auf die schweflige Säure übertragen wird, auf eine völlig gleiche Weise verhalten sich diese organischen Substanzen gegen den Weingeist, sie absorbieren Sauerstoffgas und versetzen es in einen Zustand, wo es fähig wird, von dem Alkohol aufgenommen zu werden.“

Indem so Liebig folgerichtig den Bleikammerprozeß mit anderen katalytischen Erscheinungen im engeren und weiteren Sinn auf eine Stufe stellte ¹⁾ und insbesondere die völlige Analogie zwischen dem Bleikammerprozeß und dem Kontaktverfahren der Schwefelsäurefabrikation nachdrücklichst betonte ²⁾, mußte er von seinem Standpunkt aus dazu kommen, Berzelius' „katalytische Kraft“ zu bekämpfen; denn seit Clément und Désormes galt ja dieser Prozeß als „aufgeklärt“ ³⁾.

¹⁾ Ostwald sagt (Vortrag loc. cit., S. 18): „Merkwürdigerweise wurde zu der Zeit des Streites zwischen Berzelius und Liebig dieser Fall gar nicht in die Erörterung gezogen.“ Daß der Bleikammerprozeß aber doch in die Erörterung gezogen wurde, zeigen die eben, sowie auch im folgenden zitierten Ausführungen Liebig's, welche seinen Standpunkt begreiflich machen. Vgl. ferner Berzelius' Erklärung des Bleikammerprozesses (siehe S. 120, Fußnote 1).

²⁾ Liebig sagt in seinem zehnten Brief (loc. cit.), nachdem er die Schwefelsäurebildung aus schwefliger Säure und Sauerstoff unter dem Einfluß des Platins erläutert hatte: „Eine ähnliche Rolle wie das Platin spielt in der Fabrikation der Schwefelsäure das Salpetergas. Es ist dies das bekannte gasförmige Oxyd des Stickstoffs, welches mit Luft gemischt braunrote Dämpfe bildet, indem es die unter Gasen seltene Eigenschaft besitzt, direkt eine Verbindung mit dem Sauerstoff der Luft einzugehen. Bei Gegenwart von Feuchtigkeit und hinlänglichem Sauerstoff verwandelt sich das Salpetergas in Salpetersäure. Wenn mit dieser Säure schweflige Säure zusammenkommt, so wird sie sogleich in Salpetergas zurückverwandelt; aller Sauerstoff, den dieses aufgenommen hätte, um in Salpetersäure überzugehen, tritt an die schweflige Säure, sie verwandelt sich in Schwefelsäure. Es ist vollkommen einleuchtend, daß das Salpetergas, da es nicht die geringste Veränderung erleidet, vielmals zu demselben Zwecke dienen kann, mit Luft und Feuchtigkeit in Berührung, wird es wieder in Salpetersäure übergehen, und kommt damit aufs neue schweflige Säure zusammen, so wird wieder Schwefelsäure und Salpetergas gebildet. Man sieht, wie eine und dieselbe Menge Salpetergas dazu dienen konnte, um unbegrenzte Mengen schwefliger Säure in Schwefelsäure überzuführen, ohne jemals diese Fähigkeit einzubüßen, indem in letzter Form seine Wirkung ganz ähnlich der des Platins darin besteht, daß es der Luft ihren Sauerstoff nimmt und denselben auf die schweflige Säure überträgt.“

³⁾ Allerdings ist die Erklärung durch Zwischenreaktionen nur eine unvollständige, solange nicht bewiesen ist, daß der Weg über die intermediären Produkte auch wirklich rascher zurückgelegt wird als der direkte Weg, was bisher

Und Berzelius selbst war es, der 1835 einen Beitrag zu dieser Erklärung geliefert hatte. Auch er sah die Uebertragung des Sauerstoffs durch Stickoxyde als eine völlig ausreichende Erklärung dieses

nur in einigen Fällen experimentell bewiesen werden konnte (siehe folgendes Kapitel S. 188). Offen bleibt aber auch dann noch die von Ostwald immer und immer wieder betonte Frage, welches denn die Ursache für den rascheren Verlauf auf dem Umwege sei, und Ostwald betrachtet gerade diesen Punkt so sehr als Hauptsache, daß er sogar die Deutungswiese von Clément und Désormes als eine wissenschaftliche Verzögerung empfindet (siehe Dekanatsprogramm, loc. cit. S. 8).

Nun ist es ohne Zweifel von großer Bedeutung, daß gerade die ausschließlich kinetische Seite der Frage durch Ostwald so ganz in den Vordergrund gerückt worden ist; denn jeder, der auf eigene Faust zuerst in das Gebiet der Katalyse sich vorwagt, kennt den allzu faszinierenden Zauber der Zwischenreaktionshypothese, falls ihm diese nicht schon, wie es auch heute noch leider meist geschieht, auf Schule und Hochschule als Allheilmittel angepriesen wurde. Wenn man vor lauter Begeisterung dann noch überhaupt auf eine Klippe, auf ein unergundetes Etwas stoßen konnte, so tröstete man sich wohl damit, daß die wissenschaftliche Forschung immer und überall wie die Katze um den heißen Brei geht, und daß jedes Problem eine Hydra ist, der man den Kopf nicht abschlagen kann, ohne sich sieben neuen Köpfen gegenüber zu sehen. Wenn man aber den Dingen auf den Grund gehen mochte und immer bloß in ein letztes Grundloses schaut, so wird man schließlich genugsam und freut sich an dem Zuckerchen, das speziell für das Gebiet der Katalyse Clément und Désormes den hungrigen Menschen gegeben haben, und wenn es gilt, für diese „Scheinerklärung“ ein Wort einzulegen, so möchte ich nur die Frage stellen: Ist es denn wirklich so ganz nebensächlich, ob wir den Weg kennen, auf welchem sich eine Reaktion vollzieht? Es kommt doch hier auch ein wenig der individuelle Standpunkt in Betracht. Den einen interessiert hauptsächlich die Tatsache, daß z. B. zwei gleich gut trainierte Bergsteiger zu ganz verschiedenen Zeiten ans Ziel gelangen, weil der eine den direkten Weg durch ein schwieriges Couloir gewählt hat, während der andere auf den Zickzacks eines Bergpfades unbehindert zur Höhe kommt, und jener Beobachter wird sich damit zufrieden geben, aus der Zeitdifferenz auf die Größe der Widerstände zu schließen, welche der Bergsteiger auf dem direkten Wege zu überwinden hatte, und welche die Ursache seiner Verspätung bilden, gerade so wie man die ungleichen Widerstände verschiedener Reaktionsbahnen auch für die Katalyse durch Zwischenreaktionen verantwortlich macht. Einen anderen Beobachter interessiert dagegen die Tatsache sehr wenig, wodurch der Umweg führt, sondern er will den Details nachforschen, warum der Bergsteiger im Couloir nicht vorwärts kam, welcher Art im einzelnen die Widerstände waren, die sich ihm entgegenstellten. Es wird gewiß auch der Gentigsamste nicht leugnen, daß es sehr interessant ist, solche Details zu erfahren. Wenn aber die Wanderer, die darüber berichten könnten, stumm sind wie unsere Moleküle, hat auch dann die bloße Fragestellung, auf die wir eine Antwort nicht erwarten können, ein größeres Interesse als die einfache Tatsache, daß zwei Wege zum Ziele führen, ein direkter, schwer passierbarer und ein leicht gangbarer Umweg?

Vorganges an¹⁾. Dies ist wohl eben der Grund dafür gewesen, warum sich bei Berzelius der Bleikammerprozeß nicht unter der ziemlich beträchtlichen Zahl von katalytischen Phänomenen verzeichnet findet, auf welche er Bezug nimmt.

Obschon ja auch Berzelius selbst hier und dort über die Ursache der Katalyse nachgrübelt, erscheint sie ihm doch immer als etwas Dunkles, Rätselvolles, und es mußte ihm daher wider die Natur gehen, einen Vorgang hierzu zu zählen, zu dessen Erklärung er das Seinige beigetragen hatte. Es ist wohl kaum anzunehmen, daß Berzelius' unvergleichlichem Talent zur Verallgemeinerung die Analogie entgangen ist, welche zwischen dem Bleikammerprozeß und den von ihm zitierten katalytischen Erscheinungen besteht; aber sein scharfer Geist zog die Konsequenzen, die eine Einordnung jenes Prozesses nach sich ziehen würde: War jener Vorgang ein katalytischer gleich den anderen, dann mußte auch die „Erklärung“ desselben auf viele der übrigen angewandt werden können²⁾; sollte dies aber der Fall sein, so war der Begriff der „katalytischen Kraft“ bei dem damaligen Stand der Dinge ein überflüssiger³⁾.

¹⁾ Berzelius, *Lehrb. d. Chem.*, Wohlers Uebersetzung, 4. Aufl. [2] (1835) 12, hielt an der einfachen Sauerstoffübertragung fest und sah die Kammerkristalle nur als ein Nebenprodukt an (vgl. auch weiter unten die auf den Bleikammerprozeß bezügliche Fußnote 1, S. 120).

²⁾ Nicht allein Berzelius' Polemik mit Liebig, sondern auch diejenige mit de la Rive, in welcher letzterer Berzelius gegen die Anwendung der Theorie der abwechselnden Oxydationen und Reduktionen auf die Wirkung des Platins zu Felde zieht, zeigt, wie sehr ihm dieser Gedanke zuwider war.

³⁾ So fest jedoch auch Berzelius für den Moment seinen ablehnenden Standpunkt gegenüber den Erklärungsversuchen im Bereich der Katalyse festhielt, so besteht doch kein Grund zu der Annahme, daß er für alle Zeiten diese Dinge als ein „*Noli me tangere*“ der wissenschaftlichen Forschung betrachtet wissen wollte. Aus seinen eigenen Äußerungen geht im Gegenteil ganz klar hervor, daß er sich lediglich gegen zu frühzeitig gegebene Erklärungen wendete, welche, indem sie den Thatsachen vorausseilen, Gefahr laufen, den wissenschaftlichen Boden unter den Füßen zu verlieren. War aber einmal dieses Tatsachenmaterial in vollem Umfange beigebracht, so hielt es Berzelius für selbstverständlich, daß die Erklärung als notwendige und eindeutige Konsequenz sich daraus wurde ziehen lassen. Daß Berzelius als einen solchen vorläufigen Erklärungsversuch Liebig's vorhin genannte Äußerungen betrachtete und daß Liebig seinerseits der Meinung war, Berzelius' „katalytische Kraft“ solle das mystische Surrogat für eine Erklärung sein, das was das bedauerliche, gegenseitige Mißverständnis, über dem die Freundschaft der beiden großen Männer in die Brüche ging. Vergebens hat Wöhler, in völlig richtiger Beurteilung der Sachlage, ein Verständnis des gegnerischen Standpunktes bei Berzelius, wie vor allem bei Liebig anzubahnen

Die Konsequenzen, welche Berzelius nicht ziehen durfte, als Vater jenes Begriffes, auf dessen Erhaltung er drang in dunkler Vorausannahme der Entwicklung und Bedeutung des Gebietes der Katalyse, diese Konsequenzen zog Liebig, indem er von der Analogie der Erscheinungen beim Bleikammerprozeß und bei anderen „*katalytischen Wirkungen*“ auf eine analoge Erklärung zurückschloß und dementsprechend die Existenz einer eigenen katalytischen Kraft bestritt, wie dies im Zusammenhang mit den vorausgeschickten aus folgender Stelle¹⁾ hervorgeht:

„Man hat die Wirkung dieser organischen Materie bei dem Essigbildungsprozeß dem Einfluß einer eigenthümlichen Kraft, welche man katalytische Kraft genannt hat, zuschreiben wollen, welche Kraft durch den bloßen Kontakt mit gewissen Materien hervorgerufen, chemische Verbindung und Zersetzung bedingt, ohne daß diese Materie, wie bei anderen chemischen Prozessen, Anteil daran nehme, allein es kann keine Frage sein, daß man die Schwefelsturebildung ebenfalls zu den sog. katalytischen Prozessen gerechnet haben würde, wenn nicht zufällig die Färbung des Stickoxydgases bei Gegenwart von Sauerstoff und die Entfärbung der entstandenen salpetrigen Säure durch schweflige Säure bei Gegenwart von Wasser die wahre Rolle, die dieses Gas in der That übernimmt, entschleierte hätte.“

Gegen die „*katalytische Kraft*“ ist auch der folgende Ausspruch²⁾ gerichtet:

„Man hat zur Erklärung dieser Zersetzungsweise eine besondere Ursache gesucht, allein mit Unrecht. Wenn man nicht annehmen will, daß Reibung oder Stoß die katalytische Kraft in dem knallsauren Silberoxyd-Quecksilberoxydul, in dem Bertholletschen Knallsilber, daß sie bei dem Chloroxyd oder der chlorigen Säure die Wärme der Hand oder eine etwas

gesucht. So beschwichigt er in einem an Liebig [siehe Ber. d. chem. Ges. 15 (1882) 3242] im Mai 1887 gerichteten Brief den Freund mit der Versicherung, „daß Berzelius so wenig wie wir an eine neue, besondere Kraft glaubt,“ und eine andere Stelle über Berzelius lautet: „Ich halte es gerade wieder für ein Verdienst von ihm, daß er diese ganzen Geschichten unter einen gemeinschaftlichen Gesichtspunkt zu bringen und dadurch um so mehr die Aufmerksamkeit, die Begierde, ihre wahre Natur zu erforschen, zu erregen gesucht hat. Das, was er mit Katalyse bezeichnet, jetzt in hypothetischen Voraussetzungen erklären zu wollen, wäre meines Erachtens ebenso voreilig als die Annahme einer neuen Kraft.“ [Außer in dem Briefwechsel Liebig-Wöhler finden sich auch Mittheilungen über Katalyse in Briefen Liebig's an Döbereiner (1823); siehe Chem.-Ztg. 31 (1907) 1.]

¹⁾ Liebig, Ann. Chem. 30 (1889) 149.

²⁾ Liebig, Ueber die Erscheinungen der Gärung, Faulnis und Verwesung und ihre Ursachen, Ann. Chem. 30 (1839) 250; Ann. d. Physik [2] 48 (1839) 106; Journ. f. prakt. Chem. 18 (1839) 129.

höhere Temperatur hervorruft, so kann diese Kraft ebenfalls bei der Zersetzung des Wasserstoffschwefels oder Wasserstoffsperoxyds nicht tätig sein, der Unterschied liegt lediglich darin, daß die Zersetzung in dem einen Fall in einem festen Körper, in dem anderen in einem Gase, oder in den Fällen, wo man die neue Ursache voraussetzt, in einer Flüssigkeit vor sich geht.“

Von den drei vorhin besprochenen Tätigkeiten, unter welchen eine Sauerstoffübertragung stattfinden kann, war es dann vor allem die letztgenannte, also jene, bei der die Oxydation einer Substanz mit der bleibenden Veränderung — mit der chemischen Umwandlung — des Ueberträgers Hand in Hand geht, welcher Liebig eine besondere Aufmerksamkeit schenkte.

Diese Art der Sauerstoffübertragung erschien ihm jedoch nur als ein spezieller Fall einer Klasse von Naturerscheinungen, welche ihm mindestens ebenso verbreitet schien als diejenige der reinen Kontaktwirkungen, von welchen sie sich durch die Veränderlichkeit des wirksamen Agens unterschieden, und diese Veränderlichkeit war es gerade, in welcher Liebig die Ursache für das Zustandekommen der Vorgänge erblickte, die man als „induzierte Reaktionen“ bezeichnet hat

Jene Ansicht Liebigs geht unter anderem aus der folgenden vielumstrittenen Äußerung hervor¹⁾:

„Diese Ursache ist die Fähigkeit, welche ein in Zersetzung oder Verbindung, d. h. in chemischer Aktion begriffener Körper besitzt, in einem anderen ihn berührenden Körper dieselbe chemische Tätigkeit hervorzurufen oder ihn fähig zu machen, dieselbe Veränderung zu erleiden, die er selbst erfährt“.

¹⁾ Liebig, Ann. Chem. 80 (1839) 262; vgl. auch die in voriger Fußnote angegebenen anderen Literaturnachweise.

²⁾ Der hierauf folgenden Erläuterung: „Diese Fähigkeit läßt sich am besten durch einen brennenden Körper (einen in Aktion begriffenen) veranschaulichen, mit welchem wir in anderen Körpern, indem wir sie den brennenden nähern, dieselbe Tätigkeit hervorrufen,“ ist Ostwald (Vortrag, loc. cit. S. 16) mit nachstehenden Worten entgegengesetreten: „Liebig hat bei dieser Erklärung offenbar keine glückliche Hand gehabt. Sein eigenes Beispiel schlägt ihn, denn zum Anzünden braucht man keinen brennenden Körper, sondern nur einen heißen; ob er infolge eines chemischen Vorganges heiß ist, oder aus einem anderen Grunde (z. B. infolge eines elektrischen Stromes), ist für den Erfolg ganz gleichgültig.“ Da aber Liebig gleich darauf sagt: „Bei dem brennenden Körper ist diese Ursache die erhöhte Temperatur“ (siehe Ostwald, Dekanatsprogramm, loc. cit. S. 41), so ist eigentlich nicht einleuchtend, warum Liebig durch sein eigenes Beispiel geschlagen sein sollte; denn Liebig hat ausdrücklich betont, daß der brennende Körper aus keinem anderen Grunde als infolge seiner erhöhten Temperatur wirksam ist.

Fälle solcher Uebertragung der Reaktionsfähigkeit eines leichter reagierenden Körpers auf einen schwerer reagierenden sah Liebig in der zersetzenden Wirkung, welche Braunstein, Silberoxyd und Bleioxyd „unter Verlust von Sauerstoff“ ausüben, in der Oxydation des Stickstoffs zu Salpetersäure, wenn Wasserstoff in seiner Gegenwart an der Luft entzündet wurde, in der Lösung des mit Silber legierten Platins in Salpetersäure, der Lösung des mit Zink legierten Kupfers und Nickels in Schwefelsäure, sowie endlich in dem Einfluß der Fermente.

Daß die chemische Tätigkeit einer Substanz sehr häufig diejenige einer anderen nach sich zieht, was auch Schönbein¹⁾ zugibt, wird durch die Tatsache nicht beeinträchtigt, daß, wie Skrabal²⁾ betont, Liebig eine Anzahl Reaktionen zu den „induzierten“ gerechnet hat, welche man auch heute noch, wie dies Berzelius tat, als wahre Katalysen betrachtet

Vor allem besteht diese Differenz in bezug auf den Einfluß der Fermente, von welchen heutzutage wohl niemand mehr behaupten wird, daß die zwar vorhandene, aber relativ minimale Selbstzersetzung, welche sie erleiden, die Ursache ihrer chemischen Wirksamkeit sei.

Es ist der erwähnten Auffassung jedenfalls nicht günstig gewesen, daß Liebig seine Ideen mit Vorliebe an jenem ungeeigneten Objekt demonstrierte; aber für eine Natur wie diejenige Liebigs mußten gerade die Fermente eine besondere Anziehungskraft besitzen.

Und zudem war auf diesem Gebiet eine gewisse historische Basis vorhanden. Wird doch schon von Schweigger³⁾ die „*haltige Ansicht*“ erwähnt, daß ein Ferment als eine in anfangender Gärung begriffene Masse zu betrachten sei; eine Ansicht, die unter anderem auch Chaptal und Schübler⁴⁾ vertraten und welche durch Versuche von Proust, Thénard, Colin und de Saussure nur neue Nahrung erhielt. Da sich bei diesen Versuchen das sog. „*Ferment als eine äußerst leicht veränderliche Materie*“ herausgestellt hatte, „*die in einer ununterbrochen fortschreitenden Metarmorphose, Fäulnis, Verwesung oder Gärung, oder wie man sie nennen will, begriffen ist*“, und da ferner alle fäulnishemmenden Substanzen, Methyl- und Äthyl-

¹⁾ Schönbein, Ann. d. Physik [2] 100 (1857) 84.

²⁾ Skrabal, Die induzierten Reaktionen, ihre Geschichte und Theorie. Ahrens-Hers' Sammlung. Enke, Stuttgart 1908, S. 6.

³⁾ Schweigger, Brief an Döbereiner, Jahrb. d. Chem. u. Physik 11 (1824) 460.

⁴⁾ Chaptal u. Schübler, Schweiggers Jahrb. 11 (1824) 476. Auszug aus dem 12. Kapitel des zweiten Teils des Buches: Die Agrikulturchemie des Grafen Chaptal.

alkohol, Kochsalz, hohe Zuckerkonzentrationen, Quecksilberoxyd, Sublimat, schweflige Säure, Silbernitrat, atherische Öle, sowie Kochen, Austrocknen und Auspressen die gärungserregende Eigenschaft des Fermentes vernichteten, so zauderte Liebig nicht mit der Annahme, „daß das Ferment kein eigentümlicher Erreger ist, sondern Fäulnis und Gärung nur infolge der Veränderung hervorbringt, die es selbst erleidet“. Mit dem Aufhören des im Ferment bestehenden Spaltungsprozesses würde zugleich auch die Gärung des Substrates erlöschen¹⁾.

Liegt nun in den soeben ausgeführten Anschauungen Liebig's ein *Erklärungsversuch* oder handelt es sich um einen „*Klassifikatorischen Akt*“, wie Skrabal annimmt? — Ohne im geringsten irgend welchen besser gestützten Ansichten von anderer Seite vorzugreifen zu wollen, habe ich den Eindruck, daß es sich um einen Erklärungsversuch der Katalyse im engeren Sinn, wenn man von der unrichtigen Klassifizierung mancher Erscheinungen absieht, schon aus dem Grund nicht handeln kann, weil Liebig²⁾ selbst trotz aller Betonung der Analogie den Unterschied nicht verwischt, der zwischen der „*Kontaktwirkung*“ und den von ihm ins Auge gefaßten *vermittelten Reaktionen* besteht. So unterscheidet er, außer Zeisetzungen und Verbindungen, die durch Wärme zustande kommen, solche, die durch „*Berührung mit einem indifferenten Körper*“, und solche, die durch den „*Einfluß eines in Metamorphose befindlichen Körpers*“ bedingt werden. Was die erstgenannten Berührungswirkungen anbetrifft, so hat er für die Wirkung des Platin und der Stickoxyde auf die schweflige Säure die herkömmlichen Erklärungen angenommen, und es gebührt ihm das Verdienst, den Bleikammerprozeß als Typus dieser „*katalytischen*“ Erscheinungen hingestellt und dessen „*Erklärung*“ verallgemeinert zu haben. Er ist nach dieser Richtung jedoch nicht weiter gegangen als Mitscherlich³⁾.

Eine andere Frage ist, ob Liebig für jene Fälle eine Erklärung hat geben wollen, wo ein Stoff einen anderen Stoff in seine eigene Umwandlung mit hineinzieht, „*ohne daß die Elemente des einen Anteil nehmen an der Entstehung von Produkten, die durch die Zersetzung des anderen gebildet werden*“.

Bei aller Unsicherheit, die dem Begriff und den Grenzen einer „*Erklärung*“ anhaftet und die gerade Liebig deutlich zum Bewußt-

¹⁾ Vgl. auch Liebig, Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 1 (1870) 35.

²⁾ Liebig, Ann. d. Physik [2] 48 (1889) 106; Journ. f. prakt. Chem. 18 (1889) 129; Ann. Chem. 30 (1889) 250.

³⁾ Mitscherlich, loc. cit.

sein gekommen ist¹⁾, scheint aus den folgenden beiden Äußerungen doch hervorzugehen, daß ihm der Gedanke an eine eingehende Erklärung wenigstens ursprünglich ferngelegen hat. So schreibt er²⁾:

„Auf alle Fragen nach den Ursachen der Metamorphosen wird man nie eine andere Antwort erhalten, als daß diese Ursache ein jeder Körper ist, dessen Elemente in einer Umsetzung begriffen sind,“ und an anderer Stelle³⁾ heißt es: *„Daß ein Einfluß von dem einen Körper auf den anderen ausgeübt wird, kann nicht als eine aus der Luft gegriffene Hypothese angesehen werden, er ließe sich nur dann in Frage stellen, wenn man die Tatsachen leugnen wollte, durch die er sich zu erkennen gibt, allem diese Tatsachen beruhen nicht auf einem Rasonement“*

Immerhin könnte man demgegenüber einwenden, daß Liebig von Anfang an und zwar für alle Fälle einer Begünstigung chemischer Umsetzungen bestimmte Vorstellungen entwickelt habe, indem er annimmt, daß sich die Atome in den organischen Molekülen gewissermaßen in einer Zwangslage befinden, welche sie zu verlassen streben, um ihren natürlichen Anziehungen zu folgen. Dieser Tendenz können sie aber erst dann in merklicher Weise nachgeben, wenn das Gleichgewicht⁴⁾ gestört wird zwischen *„der Anziehung des Radikals*

¹⁾ Es geht dies z. B. aus dem hervor, was Liebig einigen Freunden antwortete, welche wissen wollten, auf welche Weise denn die Zersetzungen bewerkstelligt würden. Er sagt darüber: *„Diese Anforderung an eine Theorie geht eigentlich über die Grenzen der Naturforschung hinaus, denn bei allen Naturerscheinungen haben wir über die Wirkungsweise, durch die sie hervor gebracht werden, nur Vorstellungen, Hypothesen; sie dienen uns, um diese Wirkungsweise zu versinnlichen. Diese Art von Ansichten wechseln mit den herrschenden Ideen der Zeit, sie können falsch sein und sich ändern, ohne daß damit die Existenz der Ursache aufhört, ich habe soviel als in meinen Kräften stand, Hypothesen vermieden und mich nur an die Erscheinungen gehalten. Die atomistische Theorie umfaßt z. B. eine Vorstellung oder Erklärung der chemischen Proportionen, allein diese Vorstellung kann durchaus falsch sein, ohne daß deshalb 100 Teile Sauerstoff auflösen, ein Äquivalent für 442 Teile Chlor zu sein.“*

²⁾ Liebig, Ann. Chem. 30 (1839) 280.

³⁾ Liebig, Ueber Gährung, Verwesung und Fäulnis, Ann. Chem. 30 (1839) 368.

⁴⁾ In Ann. Chem. 30 (1839) 260, sagt Liebig darüber: *„Es gibt andere (Verbindungen), welche sich durch die Störungen des Gleichgewichts in den Anziehungen ihrer Bestandteile zerlegen, wo die unmerklichsten Temperaturunterschiede, die kleinste Störung des Elektricitätszustandes ein Zerfallen bewirken. In der Natur ist aber ein ewiger Wechsel der Temperatur an und für sich gegeben, und jede Berührung zweier indifferenten Körper bewirkt, da eine absolute Indifferenz in den Anziehungen zwischen verschiedenen chemischen Verbindungen nicht denkbar ist, eine Störung der Affinität; und da zwei Körper nicht gepreßt, geschlagen, gerieben oder nur berührt*

zu den Elementen oder Radikalen, mit denen es verbunden ist"; und diese Störung des Gleichgewichts würde eben durch Wärme oder durch Berührung mit einem in chemischer Aktion, Oxydation, Zersetzung, Gärung, Fäulnis usw. befindlichen Körper zuwege gebracht. Es ist jedoch solchen Einwänden gegenüber wiederum zu betonen, daß Liebig damit nichts anderes gesagt hat, als was Mitscherlich¹⁾ mit den Worten bezeichnet: „... daß Zersetzung und Verbindung durch die Lage der Teile gegeneinander und ihre Stellung gehindert werden können“, daß jedoch die Anziehungskraft von seiten einer damit in Berührung befindlichen Substanz diese Lagerung zu ändern vermag.

Bloß in einem Punkt ist Liebig später weitergegangen als Mitscherlich, indem er auf das Drängen seiner Freunde hin, wenn auch allem Anschein nach nur widerwillig²⁾, die erwähnte Störung des Gleichgewichtes, die eine Neuordnung der Atome nach sich zieht, auf die Stöße von seiten der Atome des sich umsetzenden Körpers zurückführt. Damit hat Liebig unbewußt eine Vorstellung wieder ins Leben gerufen, welche 1659 von Willis in dessen „*Diatribae de fermentatione*“ und von Stahl³⁾ 1697 in seiner „*Zymotechnia fundamentalis seu fermentationis theoria generalis*“ vertreten worden ist. Liebig hat seine Ansicht, speziell mit Rücksicht auf die Einwirkung des „*Fermentes*“ auf Zucker, in den folgenden Satz gekleidet:

*„Ähnlich wie die Wärme das statische Moment in den Elementen sehr vieler chemischer Verbindungen aufzuheben fähig ist, geschieht dies durch einen Körper, dessen Elemente sich selbst im Zustande eines aufgehobenen Gleichgewichts befinden; die Bewegung, in der sich seine Atome befinden, teilt sich den Atomen der Elemente des Zuckers mit; sie hören auf, in dem Zustande zu beharren, in welchem sie Zucker bilden, und ordnen sich nach ihren besonderen Anziehungen“.*⁴⁾

Aus dieser Stelle ist später ganz allgemein die Uebertragung der molekularen Schwingungen herausgelesen worden. Worauf sich diese

werden können, ohne den Elektricitätszustand zu ändern, so sind dies hinreichende Störungen der Affinität bei Verbindungen, in welchen die Verwandtschaft der Bestandteile unendlich klein ist.“

¹⁾ Mitscherlich, Ann. Chem. 44 (1842) 186.

²⁾ Vgl. S. 58, Fußnote 1

³⁾ Stahl drückt die Idee der Bewegungsübertragung folgendermaßen aus: „Die Fermentation ist eine durch eine wässerichte Flüssigkeit verursachte zusammenstoßende und reibende Bewegung unzähliger aus Saltz, Oehl und Erde in gewissem Maße miteinander verknüpfter Teilchen.“

⁴⁾ Liebig, Ann. Chem. 30 (1839) 367.

Deutungsweise stützt, ist schwer zu sagen, da nicht davon die Rede ist, daß die Atome des Uebertragers den Atomen des Substrates einen Schwingungszustand aufdrängen; ein solcher wäre im Gegenteil höchst ungeeignet, dasjenige zu erreichen, was Liebig haben will, nämlich eine Neuordnung der Atome im Sinne ihrer „besonderen Anziehungen“. Wie sollte sich denn die Umlagerung eines Aragonitkristalls¹⁾ in ein „Haufwerk kleiner Kalkspatkristalle“ unter dem Einfluß der Wärme, mit welchem Vorgang Liebig seine „induzierten“ chemischen Umsetzungen ausdrücklich in Parallele setzt, mit der Uebertragung eines „Schwingungszustandes“ in Einklang bringen lassen? Jedenfalls hat es Liebig deutlich ausgesprochen, daß er sich nichts anderes denkt, als daß die Teilchen ihre eigenen durch die natürlichen Anziehungen vorgeschriebenen Wege gehen, sobald ihr gleich einer Hemmungs- vorrichtung wirkendes „Beharrungsvermögen“ durch einen, wenn auch noch so geringen, Bewegungsimpuls überwunden wird²⁾.

Es trifft Liebig demnach keine Schuld, wenn die wissenschaftliche Mode der darauffolgenden Zeit seine Anschauungen nach ihrem Geschmack zututzte und denselben jene Form gab, wie sie uns aus den Vorstellungen Nägelis³⁾ über die Wirkung der Fermente entgegentreit.

Nägelis Hypothese und die Resonanztheorien in der Katalyse.

Nach Nägeli würde „das Protoplasma der Fermente den gährungsfähigen organischen Substanzen den besonders gearteten Schwingungszustand seiner eigenen Atome mitteilen, wodurch die Molekularverkettenungen der letzteren zerrissen werden, deren Atome andere Schwingungsform und Frequenz besitzen.“

Während Liebig gerade die Veränderlichkeit der Fermente als Ursache ihrer Wirksamkeit ansah, negierte, in striktem Gegensatz hierzu, die Nägelische Schule eine derartige Labilität, indem sie die Enzymmoleküle vielmehr als sehr stabil gebaut betrachtete. Denn ein Aufzwngen des eigenen Schwingungszustandes, in dem Sinne, wie es sich Nägeli vorstellte, war nur dann möglich, wenn die Enzymmoleküle

¹⁾ „Dessen Atome nicht in den Richtungen liegen, wo ihre Anziehung am stärksten ist.“ Liebig, Ann. Chem. 30 (1859) 365.

²⁾ Eine andere Frage ist, wie sich diese Ansicht verträgt mit der von Liebig selbst ausgesprochenen Idee der Beschleunigung einer langsam von selbst verlaufenden Reaktion unter dem Einfluß einer fremden Substanz.

³⁾ Nägeli, Theorie der Gärung, München 1879, siehe auch Bottazzi-Boruttav, Lehrb. d. physiol. Chem. S. 305; Neumeister, Ebenda 2. Aufl., S. 109.

über eine besonders lebhafte Eigenbewegung verfügten; diese setzte aber, wenn der hochgradigen Leistungsfähigkeit der Fermente Rechnung getragen werden sollte, eine ungewöhnlich solide Konstitution voraus.

Wie ein Findling aus Urgestein mutet diese eigenartige Hypothese an, wenn man dieselbe mitten unter den Errungenschaften des modernsten Wissens in physiologischen Lehrbüchern der neuesten Zeit antrifft¹⁾. Und doch bildet diese phantastische Spekulation (die durch den Nachweis von Dumas²⁾, daß andere Schwingungen, insbesondere Schallschwingungen, niemals die Fermentwirkung zu kopieren vermögen, vollends jeder tatsächlichen Stützpunkte beraubt ist) den Uebergang zu einer durchaus modernen Theorie, die für eine bestimmte Gruppe katalytischer oder pseudokatalytischer Phänomene einer wissenschaftlichen Anwendung fähig ist. Denn es spricht sehr vieles dafür, den Einfluß der Sensibilisatoren auf die photographische Platte und die ebenfalls wahrscheinlich als eine Sensibilisierung zu deutende photodynamische Wirkung³⁾ fluoreszierender Substanzen auf Mikroorganismen als Resonanzerscheinung⁴⁾ aufzufassen. Ein Farbstoff z. B. enthält gewisse Atomgruppen, die in kräftige Mitschwingung geraten, wenn sie von solchen Strahlen getroffen werden, die sie zu absorbieren vermögen, also jenen Strahlen, deren Schwingungszahl mit der Eigenschwingungszahl der betreffenden Gruppe übereinstimmt. Durch die äußerst lebhafteste Bewegung der absorbierenden Atomgruppierungen vermögen dieselben die zersetzende Wirkung des Lichtes auf das lichtempfindliche Substrat zu unterstützen, indem sie die Wirksamkeit für jene Strahlen verstärken, welche die Resonanzerscheinung bedingen. Es stimmt mit dieser Annahme überein, daß die sensibilisierende Fähigkeit der Farbstoffe um so kräftiger ist, je inniger die Mischung zwischen Farbstoff und Bromsilber bewerkstelligt wird⁵⁾.

Eine derartige Erklärung hat auch Skraup⁶⁾ bei der Umlagerung der Malein- in Fumarsäure durch gleichzeitige chemische Vorgänge im Auge gehabt.

¹⁾ Vgl. S. 60, Fußnote 8.

²⁾ Dumas, Ann. Chim. Phys. [3] 5 (1874) 59.

³⁾ Siehe auch S. 389 ff.

⁴⁾ Als Resonanz bezeichnet man bekanntlich die Fähigkeit eines Gebildes, in kräftige Mitschwingung zu geraten, wenn es von einer periodischen Erregung getroffen wird, deren Frequenz übereinstimmt mit der Schwingungszahl, die das betreffende Gebilde selbst zu geben vermag.

⁵⁾ Vogel, Abney u. Ives, Photogr. Mitteln. 25 (1888) 117.

⁶⁾ Skraup, Monatsh. f. Chem. 11 (1890) 328, 12 (1891) 107; Akad. Anzeiger 27 (1890) Nr. 18

Nach ihm „besitzen die erwähnten Verhältnisse eine gewisse Ähnlichkeit mit den Erscheinungen der Resonanz oder auch denen der Influenz, und in rohen Umrissen trifft vielleicht das Bild zu: bei manchen chemischen Prozessen entstehen Schwingungen, die imstande sind, in anderen Molekülen, welche in gewöhnlichem Sinne chemisch unbeteiligt sind, wieder Schwingungen zu erzeugen, welche dann, sei es für sich, sei es unterstützt durch andere Momente, wie Wärmeschwingungen, eine totale Änderung in der Struktur herbeiführen“¹⁾

In dem Sinne ließe sich nun auch Nägels Ansicht von der Mitteilung des „besonders gearteten Schwingungszustandes“ so umformen, daß ein Substrat immer dann durch ein Ferment oder einen anderen Katalysator zersetzt würde, wenn Atomgruppierungen des Substrates einer Eigenschwingung fähig sind, deren Frequenz übereinstimmt mit der Schwingungszahl bestimmter Atomgruppierungen des Fermentes. Nur durch eine solche Fassung und Modifikation von Nägels Hypothese würde sich auf mechanistischem Wege wenigstens die Spezifität der Fermentwirkungen erklären lassen²⁾, falls man da oder dort das Bedürfnis empfände, auf eben diesem Wege sein Heil auch dort zu versuchen, wo eine zeitgemäßere Auffassung möglich ist.

Mit Nägels Hypothese verwandt ist auch die höchst merkwürdige Theorie von Barendrecht³⁾ über Enzymwirkung. Derselbe denkt sich, daß das Invertinmolekül⁴⁾ Glukose- und Lävulose-

¹⁾ Vgl. auch das Kapitel: Den katalytischen verwandte Erscheinungen, S. 298.

²⁾ Indem eben nur solche Substrate durch ein bestimmtes Ferment zersetzt würden, welche Atomkomplexe besitzen, deren Eigenschwingungsdauer übereinstimmt mit derjenigen der Schwingungen, die im Ferment bestehen, denn nur bei so beschaffenen Substraten könnte eine die Zersetzung bedingende lebhaft miterschwingung ausgelöst werden. Um nicht mißdeutet zu werden, sei noch einmal hervorgehoben, daß ich nur für Sensibilisierungserscheinungen, sofern dieselben zum Gebiet der Katalyse gerechnet werden können, eine „Erklärung durch Resonanz“ für anwendbar halte; für das eigentliche Anwendungsbereich der Nägelschen „Theorie“ für die Fermentwirkungen dagegen kam es mir nur darauf an, das einzige brauchbare Element der molekularen Schwingungshypothese zu betonen. Nägel selbst hat eine derartige Deutung allerdings fern gelegen, da er eine ungleiche Schwingungsform und Frequenz der Ferment- und Substratatom voraussetzt.

³⁾ Barendrecht, Zeitschr. f. physik. Chem. 49 (1904) 456, 54 (1906) 367. Die zweite Arbeit von Barendrecht beschäftigt sich mit der milchzuckerspaltenden Wirkung der Laktase.

⁴⁾ Ganz allgemein würde nach Barendrecht jedes Enzym einen komplizierten Eiweißkörper repräsentieren mit dem oder den Stoffen im strahlenden Zustand, welche durch seine spezifische Wirkung entstehen. Eine Stütze für diese Annahme sieht Barendrecht unter anderem darin, daß O'Sullivan u. Thompson, Journ. Chem. Soc. 1890, 834, auf 1 Teil Eiweiß 8 Teile Kohlehydrat fanden.

gruppen in einem besonderen strahlenden Zustand enthalte, und daß diese Strahlung es sei, welche, von den Rohrzuckermolekülen absorbiert, deren Invertierung bedingt. Mit Hilfe einer solchen Strahlung, die nach Lodge¹⁾ Annahme allen Atomen zukommen soll, will dann Barendrecht auch die Inversion durch Wasserstoffionen, die Wirkung der „anorganischen Fermente“ und andere katalytische Reaktionen erklären. Was die Kritik dieser Theorie anbetrifft, so findet sie sich am eingehendsten bei V. Henri²⁾.

Mit Schwingungen nach Nägelis Muster arbeitet auch die Hypothese von Ritsert³⁾, welcher die Wirkung des Platins, der Holzkohle, des Glaspulvers usw. darauf zurückführt, daß die Moleküle des betreffenden katalytischen Körpers durch ihre Schwingungen modifizierend auf die Schwingungen der ihrem Einfluß unterliegenden Substanzen einwirken. Diese Hypothese unterscheidet sich von derjenigen Nägelis dadurch, daß sie ein bemerkenswertes neues Element enthält, indem sie sich auf die schönen hydrodynamischen Untersuchungen von Bjerknes⁴⁾ stützt, welcher die Anziehungen und Abstoßungen zwischen Kugeln, die sich in einer Flüssigkeit bewegen, studiert hat. Obschon hydrodynamische Kraftfelder auch im intramolekularen Äther zwischen den bewegten Atomen entstehen können und möglicherweise die Ursache der Anziehungen und Abstoßungen derselben bilden, so kann man doch nicht behaupten, daß der Versuch Ritserts eine glückliche Anwendung von Bjerknes Resultaten ist.

Und nicht günstiger steht es um eine Hypothese von Mendelejeff⁵⁾. Auch Mendelejeff setzt eine Modifikation der inneren Bewegung (Molekül- + Atombewegung) eines Körpers voraus, wenn er mit einem anderen zusammentrifft, und eine Katalyse oder Kontaktwirkung tritt nach ihm in solchen Fällen auf, wo sich ein Stoff schon vor dem Kontakt mit einem anderen in einem Zustand werdender Veränderung befindet, so daß es nur eines geringen Anstoßes von seiten des Katalysators bedarf, um die Zersetzung herbeizuführen, während der Katalysator selbst, eben infolge der geringen Anforderungen, die an ihn dabei gestellt werden, unverändert erhalten bleibt.

¹⁾ Lodge, On Electrons, Journ. Electric. Engineers 32, 45.

²⁾ V. Henri, Theoretische und experimentelle Untersuchung über die Wirkung der Enzyme, der Toxine, Antitoxine und der Agglutinine, Zeitschr. f. physik. Chem. 51 (1905) 19.

³⁾ Ritsert, Chem. Zentralbl. 1891 I, 692.

⁴⁾ Bjerknes, Vorlesungen über hydrodynamische Fernkräfte 1 u. 2, Leipzig 1900.

⁵⁾ Mendelejeff, Ber. d. chem. Ges. 19 (1886) 456.

Trotzdem in dieser Hypothese alles vertreten ist, was unter der in den Theorien der Katalyse immer sehr ominösen Bezeichnung einer „Modifikation“ an Spekulationen vertreten sein kann, so zeichnet sich diese Theorie doch dadurch aus, daß in ihr wieder der damals fast ganz verschollene de Saussure-Liebigsche Gedanke durchklingt, indem Mendelejeff von den einer Kontaktwirkung zugänglichen Körpern annimmt, daß sie sich schon an und für sich „in einem Zustand werdender Veränderung“ befinden.

Die Theorien einer Molekulerlegung durch den Katalysator (der Katalysator als Medium größerer Reaktionsfähigkeit).

Auf grob mechanischen Vorstellungen, die wie eine Neuauflage derjenigen von Schweigger über die Wirkung eines „Haufwerks von Platinspitzen und die Spitzenwirkung anderer Körper, die Spitzen zu bilden vermögen“, anmuten, basiert die „Theorie“ von Löw¹⁾; er will die Wasserstoffperoxydkatalyse des Platinmohrs erklären durch die Annahme scharfer Kanten und Spitzen am Platinmolekül, welche die dagegen prallenden Wasserstoffperoxydmoleküle zerreißen. Auf dieselbe Ursache fußt Löw auch die bei mäßiger Temperatur erfolgende Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff bei Gegenwart scharfkantiger Körper²⁾ (gestoßenes Glas) zurück, da die Zerfetzung der Wasserstoff- und Sauerstoffmoleküle diesen Elementen zu dem reaktionsfähigen „*Status nascendi*“³⁾ verhilft. Welcher *Deus ex machina* aber die neugebildeten Wassermoleküle vor demselben Schicksal des Zerfalls in Atome bewahrt, wird von Löw nicht mitgeteilt.

Aber auch diese Hypothese enthält einen für gewisse Kata-

¹⁾ Löw, Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 11 (1875) 372.

²⁾ Schon Dulong u. Thénard, Ann. d. Phys. [1] 76 (1824) 89; Ann. Chim. Phys. [2] 24 (1823) 380, weisen darauf hin, daß eckige Glasstücke zehn doppelt so stark wirken wie abgerundete.

³⁾ Es scheint jedoch keineswegs notwendig zu sein, daß der „*status nascens*“ immer eine Reaktionsbegünstigung bzw. eine Reaktionsbeschleunigung mit sich bringt, wenigstens zeigte Russell, Einfluß des „*status nascendi*“ auf die Veremung von trockenem Kohlenoxyd und Sauerstoff, Journ. Chem. Soc. 77/78 (1900) 261, daß derselbe an und für sich bei den Reaktionen nicht wirksam ist. Vgl. darüber auch Schönbeins Ansicht, Journ. f. prakt. Chem. 77 (1859) 275, wonach nicht der „*status nascens*“ als solcher die Aktivität des Sauerstoffs bedingt. Erwähnt sei an dieser Stelle auch die Ansicht von Tommasi, Bull. Soc. Chim. 38 (1882) 148, wonach der naszierende Wasserstoff gewöhnlicher Wasserstoff wäre, der von Wärme begleitet wird, die mit seiner Abscheidung verbunden ist.

lysen brauchbaren Kern in der Auffassung, daß das Platin imstande sei, Sauerstoff und Wasserstoff in den reaktionsfähigen atomaren Zustand zu versetzen¹⁾, so vorsintflutlich auch der Modus ist, nach welchem das Platin dabei verfahren soll. Tatsächlich sprechen gewichtige Gründe dafür, daß Platin, Palladium und verwandte Metalle die Fähigkeit besitzen, Wasserstoff- und Sauerstoffmoleküle, sowie wahrscheinlich auch andere Molekülarten in ihre Atome aufzulösen. Man würde daher das Platin gegenüber bestimmten Stoffen als ein Lösungsmittel von hoher „dissoziierender Kraft“ zu betrachten haben, und wie viele katalytische Wirkungen des Wassers auf die hervorragende „dissoziierende Kraft“ dieses Lösungsmittels zurückgeführt werden, so könnte auch die katalytische Wirkung des Platins auf der nämlichen Ursache beruhen.

Die Vermutung, daß die Absorption von Wasserstoff durch Platin verknüpft sei mit dem Auftreten von Wasserstoffatomen, sprach zuerst Sohnke²⁾ aus, und ähnliche Ansichten finden sich auch bei Gladstone und Tribe³⁾, sowie bei Cooke⁴⁾, die auf die analoge Wirkung des naszierenden, elektrolytisch auf Platindrähten abgeschiedenen Wasserstoffs und des okkludierten hinweisen. Ramsay⁵⁾ zog die Annahme einer solchen Dissoziation heran, um die zuerst von Graham⁶⁾ gefundene Durchlässigkeit des Palladiums für Wasserstoff zu erklären, und Winkelmann⁷⁾ führte auf dieselbe Ursache die Diffusion des Wasserstoffs durch Platin zurück und konnte dies durch das experimentelle Resultat stützen, daß sich die Diffusionsgeschwindigkeit annähernd proportional der Quadratwurzel aus dem Druck ergab, was auch Richardson, Nicol und Parnell⁸⁾ experimentell bestätigt haben, obschon diese Forscher Winkel-

¹⁾ Berliner, Ann. d. Physik [8] 35 (1888) 791, sowie auch Bodländer, Ueber langsame Verbrennung, Stuttgart; Ahrens-Hers' Sammlung 3 (1898) 426, erklären so die Wirkung der Edelmetalle auf Gasgemische.

²⁾ Zitiert nach Thoma, Zeitschr. f. physik. Chem. 3 (1889) 100.

³⁾ Gladstone u. Tribe, Journ. Chem. Soc. 35 (1879) 8.

⁴⁾ Cooke, Aus Glasgow. philosophical transactions, Chem. News 58 (1888) 108.

⁵⁾ Ramsay, Phil. Mag. 38 (1894) 206

⁶⁾ Graham, Ann. d. Physik [2] 136 (1869) 817; Belts, Sitzber. d. bayr. Akad. d. Wiss. 8 (1878) 157; Ann. d. Physik [3] 5 (1878) 1.

⁷⁾ Winkelmann, Ann. d. Physik [4] 6 (1901) 104, 8 (1902) 388, 16 (1905) 778, 19 (1906) 1045. Zu anderen Resultaten ist dagegen Schmidt, Ebenda 13 (1904) 747, 16 (1905) 778, gelangt.

⁸⁾ Richardson, Nicol u. Parnell, Phil. Mag. [6] 7, 266, 8 (1904) 1.

manns theoretische Auffassung nicht teilen. Und früher schon hatte Hoitsema¹⁾ gefunden, daß die vom Palladium aufgenommenen Wasserstoffmengen den Quadratwurzeln aus den Gasdrücken proportional sind. Das nämliche hat in jüngster Zeit Mc Bain²⁾ für die Absorption des Wasserstoffs durch Kohle festgestellt, so daß auch für die Wirkung der Kohle diese Erklärung in Betracht zu ziehen wäre.

Ferner sprechen für eine Dissoziation der Moleküle die Ergebnisse der Untersuchungen von Heycock und Neville³⁾, welche fanden, daß die meisten Metalle, welche in fester Lösung von einem anderen Metall aufgenommen worden sind, darin einatomig fungieren¹⁾. Wasserstoff wird aber gerade mit Rücksicht auf sein Verhalten gegenüber Palladium zu den Metallen gerechnet, und es haben sich mindestens ebensoviel Gründe für die Ansicht vorbringen lassen, daß der Wasserstoff im Palladium und Platin in Form einer festen Lösung enthalten ist, wie für diejenige, daß er mit diesen Metallen eine chemische Verbindung bildet⁵⁾.

¹⁾ Hoitsema, Versl. Kon. Ak. van Wet, Amsterdam [4] 4 (1895) 267; Derselbe, Zeitschr. f. physik. Chem. 17 (1895) 1.

²⁾ Mc Bain, Phil. Mag. [6] 18 (1909) 916; Zeitschr. f. physik. Chem. 68 (1909) 471; siehe auch Davis, Journ. Chem. Soc. London 91 (1908) 1666.

³⁾ Heycock u. Neville, Journ. Chem. Soc. 71 (1897) 888, und die früheren Arbeiten dieser Forscher, Ebenda von 1888 an. Vgl. Ref.: Chem. Zentralbl. 1889 I, 666, 1889 II, 1048, 1891 I, 129, 1894 I, 266.

⁴⁾ Die vermehrte Reaktionsfähigkeit, welche die Metalle, wie später näher ausgeführt wird, sehr häufig in legiertem Zustande besitzen, dürfte zum Teil mit dieser Auflösung in Einzelatome in Zusammenhang stehen.

⁵⁾ Für die Ansicht, daß es sich um eine feste Lösung handelt, haben sich Graham, Ann. Chem. Suppl. 5 (1867) 1, van't Hoff u. Favre, zitiert nach Troost u. Hautefeuille, Compt. rend. 78 (1874) 686, 807, 968; Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 9 (1874) 199, und neuerdings Sieverts, Zeitschr. f. physik. Chem. 60 (1907) 129 (siehe bei Sieverts auch eingehende Literaturangaben über Gasokkasion) ausgesprochen, während Mond, Ramsay u. Shields, Zeitschr. f. physik. Chem. 19 (1896) 25, 25 (1898) 678; Chem. News 72 (1895) 5, Proc. Royal Soc. London 58 (1895) 242, 62 (1897) 50; Dieselben, Zeitschr. f. physik. Chem. 26 (1898) 108; Beiblatt zu Ann. d. Physik 22 (1898) 209, die Frage offen lassen, ob feste Lösung oder Verbindung PtH_2 vorliegt, während Troost u. Hautefeuille (loc. cit.), sowie Shields, Proc. Royal Soc. Edinburgh 22 (1896) 169, der Meinung sind, daß gleichzeitig Lösung und Verbindung vorhanden sind. Shields, Zeitschrift f. physik. Chem. (Ref.) 28 (1899) 868, Original loc. cit., neigt jedoch mehr der Annahme einer Verbindung zu. Berthelot nimmt [auf Grund der Versuche von Caillatet und Colardeau, nach welchen eine unter erhöhtem Druck arbeitende Gasbatterie höhere elektromotorische Kraft und größere Kapazität besitzen soll als eine unter gewöhnlichen Druckverhältnissen, Compt. rend. 119 (1894) 880, siehe auch Berthelot, Ebenda 94 (1882) 1377] eine chemische Ver-

Endlich spricht für eine Dissoziation in Atome das erhöhte Reduktionsvermögen von Wasserstoff, der sich in Berührung mit Me-

bindung Pt_2O_3 oder Pt_3O_4 an [zitiert nach Mond, Ramsay und Shields (loc. cit.)], und in ähnlicher Weise hat sich auch Shields (loc. cit.) zugunsten des Vorhandenseins einer chemischen Verbindung ausgesprochen; de Hemptinne, Zeitschr. f. physik. Chem. 27 (1898) 429, ist der Meinung, daß es sich entweder um eine chemische Verbindung oder um ein Porositätsphänomen handle. Für die Sauerstoffaufnahme des Platins hat Wöhler, Ber. d. chem. Ges. 36 (1903) 3475, wichtige Beweise für eine chemische Bindung erbracht. Außerdem schlagen in dieses Gebiet noch folgende Arbeiten ein: Landy, Amer. Chem. Journ. 1875, 362, Lawrence Smith, Chem. News 31 (1875) 55 (derselbe macht darauf aufmerksam, daß die Gewichts Differenz der frisch abgeriebenen und der 15–20 Minuten gestandenen Plattingefäße infolge der Sauerstoffanziehung über 2 mg betragen kann, weshalb dieser Punkt beim analytischen Arbeiten beachtet werden muß); Wilm, Ber. d. chem. Ges. 14 (1881) 629, Randall, Beiblatt zu Ann. d. Physik 12 (1898) 291, Ref.; Devar, Ebenda 12 (1898) 141; Anelli, Nuov. Chim. [4] 4 (1896) 257, Mior, Ebenda [4] 9 (1899) 67, Quenessen, Compt. rend. 139 (1904) 795; St. Clais Deville u. Troost, Compt. rend. 56 (1863) 977; Heald, Phys. Rev. 24 (1907) 269; Quenessen, Bull. Soc. Chim. 33/34 (1905) 191; Goldstein, Ber. d. chem. Ges. 37 (1904) 4147; Magnus, Ebenda 37 (1904) 4147 (Goldstein empfiehlt, auf diesem Wege den Sauerstoff aus einem Gasgemisch zu entfernen, da dies mittels einer glühenden Platin Kathode in einer Geißlerischen Röhre bei allen Gasdichten gelingt, bei denen noch merkliche Kathodenzerstäubung stattfindet. Ebenso benutzt Tschirikoff, Bull. Soc. Chim. Paris 38 (1907) 171, die Absorption des Wasserstoffs durch Palladium, um bei Reaktionen, welche in zugeschmolzenen Röhren unter Wasserstoffbildung verlaufen, dieses Gas zu eliminieren und, wenn nötig, quantitativ zu bestimmen); Magnus (gleiches Thema wie Goldstein), Physik. Zeitschr. 6 (1905) 12; Neumann, Monatsh. f. Chem. 13 (1892) 40; Kellner, Jahresber. d. Chem. 1896, 27, L. Wöhler, Ber. d. chem. Ges. 36 (1903) 3475; Richards u. Stähler, Ebenda 39 (1906) 3619, Richards, Ebenda 40 (1907) 2774; Viktor Meyer, Pyrochemische Untersuchungen, 1885, S. 11 u. 21; Holborn u. Austin, Sitzungsber. d. preuß. Akad. d. Wiss. 1903, 245. Siehe im übrigen auch die Literaturzusammenstellung bei Wöhler (loc. cit.) und bei Sieverts, Zur Kenntnis der Okklusion und Diffusion von Gasen durch Metalle, Zeitschr. f. physik. Chem. 60 (1907) 184.

Auch bei den nicht der Platingruppe angehörigen Metallen ist die Frage noch nicht entschieden, in welcher Form der Wasserstoff und bisweilen auch andere Gase von dem betreffenden Metall aufgenommen werden. Während Leduc, Compt. rend. 113 (1891) 71, 136 (1903) 1254, beim Kupfer (in welchem Fall die Wasserstoffabsorption möglicherweise eine Fehlerquelle bei der Elementaranalyse mit sich bringt), vgl. Sieverts (loc. cit. S. 139 u. 140), Glaser, Zeitschr. f. anorg. Chem. 36 (1908) 20, beim Kobalt Sabatier u. Senderens, Ann. Chim. Phys. [8] 4 (1905) 319 (vgl. auch folgende Fußnote), beim Nickel und verwandten Metallen die Bildung eines Hydrats annehmen, lehnt Sieverts (loc. cit.) eine solche ab, und v. Jüptner, Grundzüge der Siderologie 2 (1902) 79, Anmerk., hat speziell für das Eisen neben der Annahme einer Verbindung auch diejenige

tallen der Platingruppe befindet¹⁾, die von Bellati und Lussana²⁾ stammende Beobachtung, daß Wasserstoff, welcher durch

einer Lösung in Erwägung gezogen und die allotropen Formen des Eisens damit in Beziehung gebracht. Alle Ansichten laufen aber im Grunde für die Frage der Reaktionsfähigkeit auf dasselbe hinaus, indem eine Erhöhung der Reaktionsfähigkeit ebensowohl durch eine Konzentrationsvermehrung bei einfacher Absorption, wie durch eine Zerlegung in Atome, sei es infolge der Bildung einer festen Lösung (siehe oben Heycock und Neville) oder durch Zerfall eines intermediiär gebildeten Hydrats, zustande kommen kann.

¹⁾ Abgesehen von der von Gladstone und Tribe, Chem. News 37 (1878) 245, beobachteten, nicht zu dieser Kategorie gehörigen Aktivierung sind zu nennen: Kuhlmann (loc. cit. historischer Teil, 1838) und Journ. f. prakt. Chem. 68 (1856) 129; Graham (loc. cit. S 57); Kolbe, Ueber die reduzierende Wirkung des von Palladium absorbierten Wasserstoffs, Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 4 (1871) 418; Böttcher, Ber. d. chem. Ges. 4 (1871) 809, Ann. Chem. 128 (1869) 200, Reduktion von HCN zu CH_3NH_2 ; Böttger, Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 9 (1874) 193; Neues Repert. f. Pharm. 68 (1856) 129; siehe auch dessen frühere Mitteilungen, Berichte der Versammlung deutscher Naturforscher in Innsbruck und Rostock, sowie Jahresbericht des Frankfurter physikalischen Vereins, zitiert bei Böttger (loc. cit.); Saytzeff, Ueber die Einwirkung des vom Palladium absorbierten Wasserstoffs auf einige organische Verbindungen, Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 6 (1878) 128; Cooke (loc. cit.); Winkler, Zetschr. f. anal. Chem. 43 (1904) 705.

Diese Arbeiten beschäftigen sich mit folgenden Reduktionen: Reduktion der Stickoxyde durch Wasserstoff mittels Platin (Kuhlmann), mittels Palladium und Platin (Winkler); siehe auch v. Knorre u. Arndt, Ber. d. chem. Ges. 32 (1899) 2186; Cooke (loc. cit.), Reduktion von Ferro- zu Ferri-Verbindung durch Wasserstoff mittels Pd (Graham); Reduktion von Cl_2 zu HCl und J zu HJ (Cooke, Haufefeuille); Reduktion von Chlorat und Hypochlorit zu Chlorid, von Schwefelsäure zu schwefliger Säure, von Salpetersäure zu Ammoniak und salpetriger Säure, von Kaliumbichromat und Permanganat mittels Platin durch Wasserstoff (oder in vereinzelten Fällen auch durch Kohlenoxyd); Reduktion von $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$, CH_3NO_2 usw. zu den Aminen durch Wasserstoff mittels Pd (Kolbe u. Saytzeff); Reduktion von Benzoylchlorid und Benzaldehyd durch Wasserstoff mittels Pd (Böttger); Reduktion von Aether zu Aethylen durch Wasserstoff mittels Pd (Graham); Reduktion von rotem zu gelbem Blutlaugensalz durch Wasserstoff mittels Pd (Böttger, Cooke). Paal u. Amberger, Ueber die Aktivierung des Wasserstoffs durch kolloidales Palladium, Ber. d. chem. Ges. 37 (1904) 124, 38 (1905) 1406, 2414, 40 (1907) 2201; Paal u. Gerum, Ueber katalytische Wirkungen kolloidaler Metalle der Pt-Gruppe. Reduktionskatalysen mit kolloidalem Palladium und Platin, Ebenda 40 (1907) 2209, 41 (1908) 2278; Gerum, Dissert., Erlangen 1908; Paal, Ueber das fädige Hydrosol des Palladiumwasserstoffs, Ber. d. chem. Ges. 41 (1908) 805; Paal u. Roth, Ueber katalytische Wirkungen kolloidaler Metalle der Platingruppe. Reduktionskatalysen mit kolloidalem Palladium, Ebenda 41 (1908) 2282. Paal und seine Mitarbeiter haben in dieser Weise Nitrobenzol (zu Anilin), ungesättigte Säuren (Fumar, Malein-, Oel- und Zimtsäure) zu den entsprechenden gesättigten Säuren, sowie Aldehyde, Ketone, Diketone, Oxime, Nitrile, sowie endlich Fette gezählt. Dagegen liegt keine Katalyse vor bei der von

Eisen hindurchdiffundiert ist, eine gesteigerte Reaktionsfähigkeit besitzt, sowie das von Sabatier und Senderens¹⁾ beim Nickel und anderen Metallen^{2a)} festgestellte Verfahren. Ferner haben Will-

Saintepierre, Compt. rend. 54 (1862) 1077, beobachteten Reduktion des Eisenchlorids zu Eisenchlorur durch Platin und Palladium, da diese Metalle dabei eine Chlorierung erfahren. (Aus diesem Grunde dürfen Platingefäße nicht zum Eindampfen eisenchloridhaltiger Lösungen benutzt werden.)

¹⁾ Bellati u. Lussana, Ueber die Durchdringung des Eisens von naszierendem Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur, Atti Reale Ist. Ven. [7] 1 (1890) 1173, 2 (1891) 987; Dieselben, Einige Versuche über die Okklusion des Wasserstoffs im Nickel, Nuovo Cim. [8] 25 (1889) 222. Siehe auch über die Permeabilität des Eisens bei hohen Temperaturen gegenüber Gasen: St. Claire Deville u. Troost, Compt. rend. 57 (1868) 965; Gailliet, Ebenda 58 (1864) 827, 1057.

²⁾ Siehe die Methode von Sabatier und Senderens, Chemisch Weekblad 1 (1903) 7; Ann. Chim. Phys. [8] 4 (1905) 819, Compt. rend. 128 (1899) 1173, 130 (1900) 1559, 1761, 182 (1901) 210, 1254, 133 (1901) 821, 134 (1902) 514, 689, 1127, 135 (1902) 87, 225, 137 (1903) 801, Ann. Chim. Phys. [8] 4 (1905) 363, 458, Zeitschr. f. physik. Chem. (Ref.) 50 (1905) 490; Bull. Soc. Chim. Paris [8] 83 (1905) 263 u. a. O. in den späteren Kapiteln vorliegender Arbeit; Sabatier u. Mailhe, Chem.-Ztg. 59 (1905) 789; Darzens, Compt. rend. 144 (1907) 329; Bull. Soc. Chim. de France [4] 3 (1908) 403, Compt. rend. 149 (1909) 1001; Padua u. Carughi, Atti d. Reale Accad. dei Lincei, Roma [5] 15 (1906) 2. ser., 113; Leprince u. Siveke, DRP Nr. 141029.

^{2a)} Fokin, Journ. d. russ. physik.-chem. Ges. 38 (1906) 419, 39 (1907) 607, verwendet außer Nickel Co, Pt und Pd; Ipatiew, Ber. d. chem. Ges. 40 (1907) 1281; Petersen, Chem. Zentralbl. 1905 II, 804.

Kürzlich hat die Methode von Sabatier und Senderens große Erweiterung durch die schönen Arbeiten von Willstätter und seinen Schülern erfahren. Wie bei Fokin kamen auch Metalle der Platingruppe zur Verwendung; es wurden außerdem aber auch mannigfache Versuche mit Nickel angestellt. Wie schon Sabatier und Senderens bei letzterem Metall feststellten, findet nicht immer eine Hydrierung statt; es können statt dessen auch andere Umsetzungen auftreten. Die genannten französischen Forscher fanden z. B., daß das Cyclohexan beim Ueberleiten seines Gemisches mit Wasserstoff über Nickel nicht Hexan bildet, sondern Benzol und Methan [Ann. Chim. Phys. [8] 4 (1905) 363, 457]. Pyridin wird nicht zu Piperidin reduziert, sondern aufgespalten. Nicht eine Ringaufspaltung unter Hydrierung, sondern eine Umlagerung beobachteten Willstätter und Tokubei Kametaka, Zur Kenntnis des Cyclooctans und Cycloheptans, Ber. d. chem. Ges. 41 (1908) 1480; vgl. auch Ebenda 38 (1905) 1975, Willstätter u. Veraguth, Ebenda 40 (1907) 957, bei der Behandlung von Cycloheptan und Cyclooctan mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel. Der eistgenannte Kohlenwasserstoff gab Hexahydrotoluol, der zweitgenannte Dimethylcyclohexan, indem sich also ein Ringssystem von geringerer intramolekularer Spannung bildet. Dagegen fanden Willstätter und Bruce, Ber. d. chem. Ges. 40 (1907) 3979, daß bei der Darstellung des Cyclobutans aus Cyclobuten nach der

son¹⁾ und Richardson²⁾ durch heißes Platin eine Ionisation der Luft bewerkstelligt, eine Ionisation, welche nach Kirkby³⁾ darauf beruht,

Methode von Sabatier und Senderens eine weitere Hydrierung unter Ringaufspaltung und Butanbildung stattfindet, und eine noch weit leichtere Ringsprengung und Reduktion zum Grenzkohlenwasserstoff fanden die gleichen Forscher, Ber. d. chem. Ges. 40 (1907) 4456, beim Trimethylen, das unter denselben Bedingungen in Propan überging. Die ungesättigten Verbindungen von der Art des Cyklooctadiens und Cykloheptadiens werden in die entsprechenden Verbindungen ohne Doppelbindung übergeführt, und für die analytische Chemie im weitesten Sinne, welche auch der Konstitution der Körper nachgeht, ist diese katalytische Methode von Bedeutung, und schon jetzt, wo sich diese Methode eigentümlich erst zu entwickeln beginnt, tritt ihr Wert für Konstitutionsfragen klar zutage. So hat sich ein Kohlenwasserstoff, von dem es zweifelhaft war, ob er als Bicycloocten oder als Cyklooctadien anzusprechen sei, durch seine nach Sabatier und Senderens ausgeführte Reduktion zu Bicyclooctan identifizieren lassen (Willstätter und Kametaka, loc. cit.). Man darf wohl erwarten, daß eine Anzahl noch ungelöster Konstitutionsfragen, so z. B. in der Gruppe der hydroaromatischen Verbindungen, durch die katalytische Hydrierung aufgeklärt werden können. Auf die technische Bedeutung der Reduktion aliphatischer Terpenkörper bei Gegenwart von Platin haben feiner Willstätter und Mayer, Ueber Reduktion mit Platin und Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur, Ber. d. chem. Ges. 41 (1908) 1475, anlässlich der von ihnen ausgeführten Reduktion des Geraniols zu Tetrahydrogeraniol und 2,6-Dimethyloktan hingewiesen. Denselben Forschern gelang auch die Reduktion des Olennalkohols zu Oktadecylalkohol, des Eucylalkohols zu Dokosylalkohol, des Phytols zu Dihydrophytol, der Benzoesäure zu Hexahydrobenzoesäure, der Oelsäure zu Stearinsäure, sowie die ebenfalls bei Platinegegenwart stattfindende Hydrierung des Cholesterins zu Dihydrocholesterin [Reduktion mit Platin und Wasserstoff. Ueber Dihydrocholesterin, Ber. d. chem. Ges. 41 (1908) 2199].

Auf demselben Gebiet wie die Arbeiten von Willstätter bewegen sich auch diejenigen Zelinskys und seiner Mitarbeiter Zelinsky, Journ. d. russ. physik.-chem. Ges. 36 (1904) 768, konstatierte die Beständigkeit des Tetramethylenrings in ungesättigten bicyclischen Kohlenwasserstoffen bei Anwendung der einfachen Sabatier-Senderensschen Methode. Von den von Zelinsky untersuchten Verbindungen Camphen, Bornylen, Fenchon, Pinen und α -Thujen wurde nur die letztere Verbindung, welche den Trimethylenring enthält, unter Sprengung desselben zu $C_{10}H_{20}$ reduziert. Bei Gegenwart von Nickel und Wasserstoff läßt sich also, was wiederum analytisch von Bedeutung ist, das α -Thujen scharf von den übrigen Terpenen mit Tetra- und Pentamethylenringen unterscheiden [siehe auch Zelinsky und Gutt, Zur Frage über die Konstitution des Cyclobutens von Willstätter und Bruce, Ber. d. chem. Ges. 40 (1907) 4744]. Ueber die Sprengung des Trimethylenringes bei der katalytischen Reduktion handelt auch Zelinskys Arbeit, Ebenda 40 (1908) 4748.

Mit den erwähnten Arbeiten sind, sofern dieselben die erwähnten katalytischen Reaktionen betreffen, die Untersuchungen von Tanatar, Ber. d. chem. Ges. 29 (1896) 1297, 32 (1899) 702, 1905, Zeitschr. f. physik. Chem. 41 (1902) 785;

daß das heiße Platin Elektronen aussendet. Wie Kirkby annimmt, zerlegen diese Elektronen durch ihre Stöße die Wasserstoff- und Sauerstoffmoleküle in ihre Atome, wodurch sie die katalytische Knallgasvereinigung unter dem Einfluß des heißen Platins zuwege bringen, gerade so, wie Davis und Edwards^{1a)} durch die Elektronenstrahlung des Radiumbromids eine langsame Vereinigung der Elemente des Wassers, infolge der Ionisation des molekularen Sauerstoffs beobachten konnten. Auf eine Zerlegung der Sauerstoffmoleküle am Platin, gleichviel aus welchem Grunde, deutet auch der Befund von F. Fischer und Braehmer^{2a)} hin, wonach sich Ozon am Platin bildet (wie auch an Nernststiften, im Lichtbogen und bei der Verbrennung von Wasserstoff, Kohlenoxyd, Azetylen, Schwefel und Kohle).

Mit der Ueberführung von Wasserstoff in den reaktionsfähigen atomaren Zustand hängt die gesteigerte katalytische Wirksamkeit mit Wasserstoff beladener Metalle möglicherweise eng zusammen. Eine solche beobachteten Hoppe-Seyler^{3a)}, Baumann⁴⁾, Liebermann⁵⁾, v. Genersich⁶⁾, Bredig und Fortner⁷⁾,

Bull. Soc. Chim. Paris 30 (1903) 540; Berthelot, Compt. rend 129 (1899) 488; Ann. Chim. Phys. [7] 20 (1900) 27, sowie Ipatiew u. Huhn, Ber. d. chem. Ges. 36 (1903) 2014, verwandt. Die genannten Forscher beobachteten eine Umlagerung des Cyklopropans in Propylen bei Berührung mit Platinschwarz, und eine ähnliche Isomerisation stellte Ipatiew, Ber. d. chem. Ges. 35 (1902) 1057, auch bei der Einwirkung von Eisenspänen fest; siehe ferner Ebenda 36 (1903) 2008; Ipatiew und Szditowewy, Katalytische Reaktion bei hohen Temperaturen und Drucken: Katalytische Isomerisation der Butylene, Ebenda 40 (1907) 1827. Was die Reduktionswirkungen angeht, so möge an dieser Stelle noch erwähnt sein, daß unter Umständen Metallsalze einen Einfluß auszuüben vermögen, wo die Metalle versagen. Wie Viktor Meyer, Ber. d. chem. Ges. 8 (1875) 219, fand, ist dies der Fall bei Lösungen von Hydroxylaminchlorhydrat, welche durch Wasserstoff bei Gegenwart von Platinchlorid zu Salmiak reduziert werden, nicht aber bei Gegenwart von Platin.

¹⁾ Wilson, Phil. Mag. [6] 6 (1903) 267; Phil. Trans. [A] 202 (1903) 243.

²⁾ Richardson, Phil. Mag. [6] 6 (1903) 80.

³⁾ Kirkby, Die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff bei niederen Drucken durch Erhitzen von Platin, Phil. Mag. 10 (1905) 467.

^{1a)} Davis u. Edwards, Zeitschr. f. Elektrochem. 12 (1906) 842.

^{2a)} F. Fischer u. Braehmer, Die Umwandlung des Sauerstoffs bei hoher Temperatur und die Stickstoffoxydation, Ber. d. chem. Ges. 39 (1906) 940.

^{3a)} Hoppe-Seyler, Ber. d. chem. Ges. 12 (1879) 1851, 16 (1883) 117, 1917; siehe ferner Ber. d. chem. Ges. 12 (1879) 1551, 16 (1888) 117, 1917, 22 (1889) 2215, Zeitschr. f. physiol. Chem. 1 (1878) 396, 2 (1879) 22, 10 (1886) 85.

⁴⁾ Baumann, Zeitschr. f. physiol. Chem. 5 (1881) 244

⁵⁾ Liebermann, Archiv f. d. gesamte Physiol. 104 (1904) 119; Ber. d.

Wigand¹⁾, Paal und Gerum (loc cit), während Colson²⁾ bei besonders wirksamem metallischen Kupfer einen höheren Wasserstoffgehalt nicht finden konnte³⁾.

Die Idee, daß sich unter Umständen freie Atome bilden können⁴⁾,

chem. Ges. 37 (1904) 1519. Er beobachtete eine gesteigerte Aktivität auch nach N-Behandlung.

¹⁾ Liebeimann u. v. Genersich, Archiv f. d. ges. Physiol. 104 (1904) 155.

²⁾ Bredig u. Fortner, Ber. d. chem. Ges. 37 (1904) 798.

³⁾ Wigand, Ueber die Steigerung der katalytischen Wirkung des Platins auf die Knallgasvereinigung durch galvanische Polarisation, Sitzungsber. d. Ges. zur Beförderung d. gesamten Naturwissenschaften, Marburg 1907, S. 83.

⁴⁾ Colson, Compt. rend. 128 (1899) 1458.

⁵⁾ Die vermehrte Wirksamkeit beruht nach Colson nur auf der feinen Verteilung des betreffenden Kupfers und war völlig unabhängig davon, ob es durch Reduktion aus Kupferoxyd vermittle Wasserstoffs oder vermittle Kohlenoxyds gewonnen wurde.

⁶⁾ Atomaren Sauerstoff nahm Schönbein an, Ann. d. Physik [2] 71 (1847) 517, [2] 105 (1858) 268, [2] 106 (1859) 307, 313; Journ. f. prakt. Chem. 77 (1859) 129, 137, 268, 269, 271, 276, 93 (1864) 24; Ann. Chem. 108 (1858) 157; Verhandl. d. Ges. d. Naturforscher, Basel 8 (1849) 6 (die Arbeit stammt aus dem Jahre 1847), 4. Heft (1857) 467, 1. Heft (1858) 113, 4. Heft (1860) 419, und zwar glaubt er, daß der Sauerstoff in zwei „tätigen, wie plus und minus zueinander sich verhaltenden (Modifikationen) als positiv aktiver und negativ aktiver Sauerstoff“ auftreten könne und so, daß „diese zwei Sauerstoffarten, zu gleichen Teilen zusammengebracht, ihre entgegengesetzten Zustände gegenseitig aufheben, d. h. zu gewöhnlichem Sauerstoff sich ausgleichen“. Diese Neutralisation kam jedoch nach Schönbein nicht durch eine Vereinigung der entgegengesetzt geladenen Sauerstoffatome zu einem inaktiven doppelatomigen Molekül zustande und die Aktivierung umgekehrt nicht durch die Spaltung neutraler Sauerstoffmoleküle, sondern auch der gewöhnliche inaktive Sauerstoff war einatomig, und seine Aktivierung, von Schönbein „Polarisation“ genannt, sollte bei Berührung mit gewissen Stoffen durch „Influenz“ in der Weise zustande kommen, daß er zu gleichen Teilen in \bar{O} (Ozon) und \dot{O} (Antozon) übergeführt wurde. Ähnliche Anschauungen vertrat auch Meißner, Untersuchung über den Sauerstoff, Hannover 1863; Neue Untersuchungen über den elektrischen Sauerstoff (1869).

Demgegenüber nahm Clausius, Ann. d. Physik [2] 103 (1858) 644, 121 (1864) 250, 330, eine Spaltung inaktiver, doppelatomiger Sauerstoffmoleküle in zwei mit gleich großen, aber entgegengesetzten Elektrizitäten begabte Sauerstoffatome an, und diese entgegengesetzte elektrische Ladung sollte die verschiedenen Sauerstoffatome zu einer ungleichen chemischen Verwandtschaft gegenüber ein und derselben Substanz befähigen. So drückt sich z. B. Clausius folgendermaßen aus: „Da nun bei der Oxydation des Phosphors der Sauerstoff jedenfalls als negativer Bestandteil in die Verbindung tritt, so kann es sein, daß von den beiden Sauerstoffatomen, welche aus einem Molekül entstehen, vorzugsweise das negative vom Phosphor festgehalten wird und das positive

ist zwar durch eine Verallgemeinerung der Resultate der vorzüglichen Untersuchungen von Traube¹⁾ da und dort in Mißkredit geraten;

ungehindert oder doch weniger gehindert fortfliegen kann.“ Auch zieht Clausius die Möglichkeit der Umladung der Atome in Betracht

Es ist diese Ansicht von Clausius noch in neuester Zeit von van't Hoff, Zeitsch. f. physik. Chem. 16 (1895) 315, 411, 22 (1897) 84, 54, 23 (1897) 667; Ber. d. chem. Ges. 29 (1896) 1707, 30 (1897) 1951; Verhandl. d. Ges. d. Naturforscher, Frankfurt, 2. Teil, 1. Hälfte, 1897, S. 107, vertreten worden, mit dem einen Unterschied jedoch, daß van't Hoff nicht eine Spaltung der neutralen Sauerstoffmoleküle infolge eines Oxydationsvorgangs annimmt, sondern die elektrisch verschiedenenartigen Spaltungstücke als schon vorgebildet annimmt.

Auch v. Helmholtz, Faraday-Vorlesung, Journ. Chem. Soc. (1881); Vorträge und Reden 2, 275; Wissenschaftliche Abhandlungen, Leipzig 1895. 3, 52, und Richarz, Ber. d. chem. Ges. 21 (1888) 1078, v. Helmholtz u. Richarz, Ann. d. Physik [3] 11 (1880) 787, 32 (1887) 1, 40 (1890) 161; Ann. d. Physik [3] 150 (1878) 488, siehe auch Wurtz, Ann. Chim. Phys. [3] 55 (1859) 223; Riche, Jahresber. d. Chem. 1860, 66, v. Bahr, Ann. Chem. Suppl. 2 (1862/63) 265, 140 (1866) 348, sind durch ihre Versuche über die Wirkung von Flammen und von in Zersetzung begriffenem Ozon auf Wasserdampf zu der Ansicht gelangt, daß freie Sauerstoffatome entgegengesetzter Ladung oder auch halb abgesättigte Atompaare $-O-O-$ hierbei eine Rolle spielen. Während die entgegengesetzt geladenen Sauerstoffatome sich in den Molekülen des gewöhnlichen Sauerstoffs vollständig neutralisieren, würde sich der aktive Sauerstoff demnach durch eine ganz oder teilweise erhaltene Ladung auszeichnen. Charakteristisch für die Anschauungen von Helmholtz ist z. B. die folgende Stelle: *„Die Tatsache, daß auch elementare Stoffe mit wenigen Ausnahmen Moleküle haben, die aus zwei Atomen zusammengesetzt sind, macht es wahrscheinlich, daß auch in diesen Fällen die Neutralisation durch die Vereinigung der beiden Atome zustande kommt, deren jedes mit seinem vollen elektrischen Äquivalent geladen ist und nicht durch die Neutralisation jeder einzelnen Affinitätsinheit. Ungesättigte Verbindungen mit einer geraden Anzahl unverbundener Affinitäts-einheiten bieten keinen Einwand gegen eine solche Hypothese, sie können mit gleichen Äquivalenten entgegengesetzter Elektrizität geladen sein. Ungesättigte Verbindungen mit nur einer unverbundenen Einheit, die nur bei hohen Temperaturen existieren, können erklärt werden als dissoziiert durch die heftige molekulare Bewegung der Wärme entgegen ihrer elektrischen Anziehung.“*

Elster u. Geitel, Ann. d. Physik [3] 37 (1889) 824, 39 (1890) 831, sind durch die Beobachtung, daß feuchter Phosphor die Luft, in welcher er sich oxydiert, elektrisch leitend macht, zu der ähnlichen Annahme einer Spaltung der Sauerstoffmoleküle in Ionen gelangt. Nach Lenssen, Journ. f. prakt. Chem. 81 (1860) 276, endlich sollte die Ladung des Sauerstoffs im Wasserstoffperoxyd abhängen von der Reaktion der Lösung. In sauren Lösung war sie positiv, in alkalischer negativ. Gegen die Ansicht, daß der Sauerstoff durch seine Ladung sich unterscheiden könne, haben sich Brodie, Proc. Royal Soc. London 11 (1861) 442, und Hofmann, Ann. d. Physik [2] 132 (1867) 607, ausgesprochen. Siehe auch Weltzien's Stellungnahme gegen Schönbein, Ann. Chem. 115

aber abgesehen davon, daß Traube selbst bei Oxydationen, welche in trockenem Sauerstoff stattfinden, wie diejenige des Stickoxyds und metallorganischer Verbindungen, eine Spaltung in Sauerstoffatome annimmt^{1a)}, und eine ebensolche Spaltung für die Wasserstoffmoleküle von Traube²⁾ sogar experimentell durch den Nachweis der Wasserstoffperoxydbildung in der Wasserstoffflamme indirekt gezeigt wurde, so sind denn doch zu viele Tatsachen bekannt geworden, die sich kaum anders als durch das Auftreten freier Atome deuten lassen. Außer den schon erwähnten sei noch an die ausgezeichneten Arbeiten von Evan³⁾, van't Hoff⁴⁾ und Jorissen⁵⁾ erinnert. So fand Evan,

(1860) 121, 138 (1866) 129; Compt. rend. 62 (1866) 640, 757; Fudakowski, Ber. d. chem. Ges. 6 (1878) 106; Böhe, Ebenda 6 (1878) 439; Schaer, Ebenda 6 (1878) 406, 9 (1876) 1068, sowie die Arbeiten von Houzeau über den aktiven Sauerstoff, Compt. rend. 40 (1855) 947, 43 (1856) 84, 45 (1857) 878; Ann. d. Physik [2] 95 (1855) 404, 99 (1856) 165, Journ. f. prakt. Chem. 70 (1857) 340.

Eine Spaltung der Sauerstoffmoleküle in ungeladene Spaltungselemente nehmen dagegen an Löw, Zeitschr. f. Chem. [N. F.] 6 (1870) 609; Fudakowski, Zur Lehre von dem Aktivwerden des Sauerstoffs bei langsamen Oxydationen, Ber. d. chem. Ges. 6 (1878) 106 (Fudakowski zieht außerdem die Annahme in Betracht, daß im aktiven Sauerstoff Ozon vorliegt); Baumann, Zeitschr. f. physiol. Chem. 5 (1881) 244; Hoppe-Seyler, Ber. d. chem. Ges. 12 (1879) 1551, 16 (1883) 117, 1917; Zeitschr. f. physiol. Chem. 2 (1878) 22, sowie auch Röhmann u. Spitzer, Ber. d. chem. Ges. 28 (1895) 567, auf Grund ihrer eigenen Untersuchungen und derjenigen Ehrlichs, Ueber die Ueberführung von p-Phenylendiamin und α -Naphthol in Indophenol, und Berliner (loc. cit.) und Bodländer erklären durch eine Dissoziation der Moleküle in Atome speziell die katalytische Wirkung der Metalle der Platingruppe (siehe Fußnote 3, S. 80); vgl. ferner über Spaltung der Moleküle durch Wärme, Licht, El. Lösung, Aktivierungserscheinungen Bodländer, Ueber langsame Verbrennung, Stuttgart 1898, S. 390, 404, 405, 409, 417—424, 428—438, 443—450, 461, 465, 480.

Nachgewiesen werden konnte eine Spaltung von Molekülen in Atome von Victor Meyer (Lange u. V. Meyer, Pyrochemische Untersuchungen, Braunschweig 1886) durch Dampfdichtebestimmung beim Jod. Auch zeigte Berthelot, Compt. rend. 127 (1898) 24, daß in Lösungen von Chromosalzen und von Kobaltokalamcyanid freie Wasserstoffatome vorhanden sind.

¹⁾ Traube, Ber. d. chem. Ges. 15 (1882) 222, 659, 2421, 16 (1883) 128

^{1a)} Ber. d. chem. Ges. 15 (1882) 659.

²⁾ Traube, Ber. d. chem. Ges. 18 (1885) 1897; vgl. ferner Traubes Ansicht über die Uebeschwefelsäure, wo er ebenfalls mit Sauerstoffatomen rechnet, Ber. d. chem. Ges. 19 (1886) 1111, 20 (1887) 8345.

³⁾ Evan, Verslagen Kon. Akad. van Wetenschappen, Amsterdam 3 (1894 bis 1895) 10; Phil. Mag. 38 (1894) 505, Zeitschr. f. physik. Chem. 16 (1895) 321.

⁴⁾ van't Hoff, Ueber die langsame Oxydation, Verhandl. d. Ges. deutscher Naturforscher, Frankfurt, 2. Teil, 1. Hälfte, 1897, S. 107; Zeitschr. f. physik. Chem.

daß sich bei der langsamen Oxydation von Phosphor, Schwefel und Acetaldehyd nur ein halbes Molekül Sauerstoff direkt beteiligt, und wie Evan so zeigte auch van't Hoff, daß die Oxydationsgeschwindigkeit (beim Schwefel, der der langsamen Oxydation im Terpentindampf unterworfen wurde) nicht proportional dem Sauerstoffdruck ist, was bei ungespaltenen Sauerstoffmolekülen der Fall sein müßte, sondern vielmehr proportional der Quadratwurzel dieses Druckes, wie es das Vorhandensein atomistischen Sauerstoffs verlangt. Auch wurde von Evan¹⁾ die zu dem gleichen Schluß berechtigende Tatsache festgestellt, daß sich unter diesen Oxydationsbedingungen P_4O bildet²⁾.

Sehr gut läßt sich auch mit der Annahme einer Moleküldissoziation der von Bredig³⁾ ins Auge gefaßte Mechanismus gewisser Katalysen in Einklang bringen. Ist nämlich in einer Flüssigkeit eine geringe Menge einer anderen Flüssigkeit suspendiert, welche letztere für die in Lösung befindlichen Substanzen ein Medium größerer Reaktionsfähigkeit repräsentiert, so werden sich die im Innern oder in der Oberflächenschicht der suspendierten Flüssigkeit befindlichen Anteile rascher umsetzen als im umgebenden Medium. Durch Nachdiffusion aus der Umgebung wird aber der Verlust an noch nicht umgesetzter Substanz immer wieder ersetzt, während die Endprodukte der Reaktion statt dessen nach außen wandern.

In dieser Weise vermag selbst die Anwesenheit einer sehr geringen Menge einer reaktionsbegünstigenden Flüssigkeit eine Reaktion viel rascher zu Ende zu führen als das Medium allein. Leitet man z. B. in eine ätheische Silbernitratlösung, in welcher sich Wasser-

16 (1895) 411; Etudes de Dynamique chim.; vgl. auch Schönbein, Journ. f. prakt. Chem. 55 (1852) 11

¹⁾ Jorissen, Zeitschr. f. physik. Chem. 22 (1897) 84, 54, 23 (1897) 687; vgl. ferner Proefschrift, Leiden 1896; Ber. d. chem. Ges. 30 (1897) 1951; Maandblad voor Naturwetenschappen Nr. 7 (1898), Jorissen u. Ringer, Ueber die Leitfähigkeit der Luft, welche sich in Beirührung mit sich oxydierenden Substanzen befindet, Ber. d. chem. Ges. 39 (1906) 2090, Einfluß von Radiumstrahlen auf Chlorknallgas und auf gewöhnliches Knallgas, Ber. d. chem. Ges. 38 (1905) 899, 39 (1906) 2098; Die Oxydation von Benzaldehyd durch Sauerstoff bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid, Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 72 (1905) 178; Erscheinungen siehe auch: Schenck, Möhr u. Bauthien, Ber. d. chem. Ges. 39 (1906) 1606.

²⁾ Loc. cit.

³⁾ Immerhin steht die Auffassung von van't Hoff, Evan und Jorissen in Widerspruch mit den bei der überwiegenden Mehrzahl der Autoxydationen gefundenen Verhältnissen (siehe d. Kapitel d. kat. Verw.).

⁴⁾ Zitiert nach Ostwald, Ueber Katalyse, Vortrag 1902, S. 25 u. 26.

tröpfchen suspendiert finden, Chlorwasserstoffgas ein, so wird das Wasser für die Reagenzien Salzsäure und Silbernitrat das Medium größerer Reaktionsfähigkeit sein, da das Wasser die beiden Körper in ihre Ionen zu dissoziieren und dadurch in einen Zustand zu versetzen vermag, in welchem sie sich mit unendlicher Geschwindigkeit miteinander umsetzen. Durch Nachdiffusion in die Wassertropfchen¹⁾ wird so in kurzer Zeit die Umwandlung des Silbernitrats und der Salzsäure zu Chlorsilber und Salpetersäure vollzogen sein, in trockenem Aether dagegen konnte während der Beobachtungszeit keine Reaktion wahrgenommen werden²⁾.

Genau wie das Wasser in Aether können sich aber auch das kolloidale Platin in Wasser oder die kolloidalen Enzymlösungen verhalten, und es ist ein großes Verdienst Bredigs, auf diese elegante Erklärungsmöglichkeit hingewiesen zu haben, die bei den meisten Reaktionen, wo Wasser³⁾ als Katalysator fungiert, auf den Mechanismus der Reaktionsbeschleunigung ein helles Licht zu werfen vermag.

Für das Platin besitzt jedoch diese physikalische Auffassung zwei ebenbürtige Konkurrenten in der chemischen und der rein mechanischen Deutungsweise des Vorgangs. Die chemische Deutungsweise scheint vor allem, was die Wasserstoffperoxydkatalyse des Platins anbetrifft, die meisten Tatsachen auf ihrer Seite zu haben, während

¹⁾ Es ist keineswegs notwendig, daß das die Reaktion so enorm beschleunigende Wasser in sichtbaren Tropfchen im Aether suspendiert sei, in welchem Fall eine heterogene Katalyse vorliegen würde. Man kann sich die Tropfchen beliebig klein, ja selbst von nahezu molekularen Dimensionen denken und gelangt so in kontinuierlicher Reihe von einer „heterogenen Katalyse“, bei der die Wassertropfchen sichtbar sind, zu einer „mikroheterogenen Katalyse“, deren Heterogenität nur noch ultramikroskopisch nachgewiesen werden kann, und von dieser endlich führt nur ein kleiner Schritt aus jenem Gebiet, wo auch die minimalsten Wassertropfchen noch mehr oder weniger selbständige Individuen sind (das Kriterium der Heterogenität), in das Bereich der homogenen Katalyse, wo in dem vorliegenden Fall das Wasser im Aether in echter Lösung, d. h. in einem solchen Zustand vorhanden ist, in dem die Wasserkomplexe ihre Selbständigkeit eingebüßt haben und in irgend eine Beziehung zu den Molekülen des Lösungsmittels getreten sind. Aber gleichviel, ob das Wasser selbständig oder unselbständig in dem Medium enthalten ist, immer wird es demselben eine mit der vermehrten Dissoziationskraft zusammenhängende, erhöhte Reaktionsfähigkeit erteilen.

²⁾ Hughes, Wasser als Katalysator, Phil. Mag. [5] 35 (1898) 581.

³⁾ Ebenda [5] 35 (1898) 581; siehe ferner das Kapitel: Physikalische Faktoren in der Katalyse

die rein mechanische Auffassung neben den thermischen „Erklärungen“ zu den ältesten Versuchen, katalytische Phänomene auf bekannte Tatsachen zurückzuführen, gehört ¹⁾).

Der Katalysator als kondensierendes Agens.

Wasserbildung aus Wasserstoff und Sauerstoff durch die bloße Kondensationswirkung poröser Körper war schon von Rouppe und Norden ²⁾ behauptet worden. Diese, wie auch Vogel ³⁾, geben an, daß die Kohle imstande sei, Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser zu verdichten, und auch de Saussure hatte eine solche Wasserbildung durch Kondensation, welche die Gase in der Kohle erleiden, fast als selbstverständlich vorausgesetzt, bis ihn seine eigenen sehr gründlichen Untersuchungen ⁴⁾ über diesen Gegenstand vom Gegenteil überzeugten. Es gelang ihm selbst nach einigen Tagen ⁵⁾ nicht, irgendwelche Wasserbildung ⁶⁾ nachzuweisen, und er vermutete daher, daß Rouppe und Norden die Wasserbildung vorgetäuscht worden sei durch adsorbierten Wasserdampf, den Sauerstoff und Wasserstoff aus der Kohle ausgetrieben hätten ⁷⁾. Immerhin weist de Saussure die Möglichkeit einer Wasserbildung durch poröse Substanzen nicht von der Hand, wenn man sich der „Zwischenwirkung des Wassers ⁸⁾ und solcher absorbierender Körper bedient, die mit jenen Produkten (Wasserstoff, Sauerstoff, sowie auch anderen Gasen) chemische Verbindungen eingehen“. Daß dagegen die Kohle imstande ist, bei Temperaturen,

¹⁾ Pleischl, Schweiggess Journ. f. Physik 39 (1828) 142, 351; Herapath, Tilloch Phil. Mag. 62 (1823) 286; Liebig, Ann. Chem. 30 (1839) 147, Ann. d. Physik [2] 17 (1829) 101; Döbereiner, Ebenda 31 (1834) 512; Faraday, Exper. on Res. Electr. 6 ser. Phil. Trans. 1834.

²⁾ Rouppe u. Norden, Ann. Chim. Phys. [1] 34 (1800); zitiert nach de Saussure, Fußnote 4; Rouppe, Scheiers Journ. d. Chem. 3 (1799) 300; siehe ferner van Mons, Ebenda 4 (1800) 123; Perrot u. Grindel, Ebenda 4 (1800) 439.

³⁾ Vogel, Schweiggess Beitr. z. Chem. u. Physik 4 (1812) 71.

⁴⁾ de Saussure, Beobachtungen über die Absorption von Gasarten durch verschiedene Körper, Gilberts Journ. 43 (1814) 113.

⁵⁾ Auch in dieser Arbeit berücksichtigt de Saussure demnach das zeitliche Moment bei chemischen Reaktionen.

⁶⁾ de Saussure konstatiert im Gegensatz zu Rouppe und Norden, daß sich die Kohle bei der Absorption von Wasserstoff und Sauerstoff nicht erwärmt, sondern abkühlt.

⁷⁾ Es ist dies ein Einwand, der vielleicht noch bei modernen Arbeiten über diesen Gegenstand Beachtung finden würde.

⁸⁾ Hier taucht also die Idee einer Zwischenwirkung des Wassers in ähnlicher Form auf, wie sie schon früher von Mrs. Fulhams (loc. cit.) angenommen wurde.

die weit unter der Entzündungstemperatur des Knallgases liegen, eine Verbindung dieser Gase zu bewirken, kann als gesichert angesehen werden. So konstatierte bei ca. 150° Calvert¹⁾ Wasserbildung unter dem Einfluß der Kohle, und neuerdings konnte unter anderen Craig²⁾ eine Wasserbildung durch höchstens auf 320° erwärmte Kohle nachweisen. Auch auf die Vereinigung des Methans mit Sauerstoff vermag Kohle einzuwirken; es ist der katalytische Einfluß von Kohlenstaub nach Fleißner³⁾ von großer Bedeutung für das Zustandekommen von Schlagwetterexplosionen.

Zweifellos vermag also eine bloße Kondensation eine erhebliche Beschleunigung auf chemische Reaktionen auszuüben. Aber gegen die Annahme, daß der Einfluß des Platins⁴⁾ ebenfalls eine reine Kondensationserscheinung sei, sprechen doch ver-

¹⁾ Calvert, Compt. rend. 64 (1867) 1246, Journ. f. prakt. Chem. [N F] 1 (1867) 101

²⁾ Craig, Ueber die Absorption von Gasen durch Holzkohle und Koks, Chem. News 90 (1904) 109; siehe auch weitere Literatur: Vaubel, Journ. f. prakt. Chem. 74 (1906) 282; Storer u. Lewis, Amer. Chem. Journ. 4 (1883) 409; Dewar, Chem. News 90 (1904) 78, Compt. rend. 139 (1904) 261; Proc. Roy. Soc. 74 (1904) 122; Sill. Journ. 18 (1904) 295, Ann. Chim. Phys. 8 (1904) 5.

³⁾ Fleißner, Oesterr. Zeitachr. f. Berg- u. Hüttenw. 58 (1910) 197.

⁴⁾ Nachschrift des Herausgebers zu Dulong u. Thenards Abhandlung, Ueber die Eigenschaften einiger Metalle, die Verbindung elastischer Flüssigkeiten zu befördern, Uebersetzung aus den Ann. Chim. Phys. [2] 23 (1823) 440 in Schweiggers Journ. 39 (1828) 205. Auch Dulong u. Thenard hatten ihre anfängliche Annahme, daß die Porosität des Metalls die verbindende Wirkung bedinge, auf Grund ihrer eigenen Versuche aufgegeben.

Ebenso sprach sich Döbereiner [vgl. noch einiges von Herrn Döbereiner von Gilbert, Ann. d. Physik [2] 76 (1824) 98, Ueber eine neu entdeckte, höchst merkwürdige Eigenschaft des Platins und die pneumatisch-kapilläre Tätigkeit gesprungener Gläser von J. W. Döbereiner, Jena 1823, unter der Ueberschrift: Vergebliches Bemühen, die neu entdeckte Eigenschaft des Platins befriedigend zu erklären] ursprünglich gegen die Annahme einer rein mechanischen Wirkung durch Verdichtung aus. Später hat jedoch Döbereiner seine Ansicht völlig geändert auf Grund seiner, von Liebig's analoger Arbeit offenbar unabhängig erfolgten Entdeckung, daß „das Platin und Iridium in ganz fein verteiltem Zustand das 200—250fache Volumen Sauerstoff aufnehmen (ohne sich mit demselben chemisch zu verbinden) und es mit einer Kraft verdichten, welche dem Druck von 800—1000 Atmosphären gleich ist.“ Dann sagt Döbereiner, Sauerstoffabsorption des Platins, Ann. d. Physik [2] 31 (1834) 512, weiter: „Eine so große mechanische Empfänglichkeit eines Metalls für Sauerstoff ist bis jetzt ohne Beispiel und erklärt mit einem Male alle die früheren wunderbaren chemischen Wirkungen jener zwei Metalle in ihrer Berührung mit verschiedenen oxydierenden Substanzen und atmosphärischer Luft.“

schiedene Gründe. Die große quantitative Differenz, die zwischen der Einwirkung der Kohle und derjenigen des Platins besteht, stand neben anderen Gründen schon gleich nach der Döbereinerschen Entdeckung dem Gedanken an ein ausschließliches Verdichtungsphänomen entgegen. Es war dies ein Einwand, den Liebig¹⁾ selbst hervorhob, trotzdem gerade er dem Umstand, daß das pulverförmige Platin sein 728faches Volumen Wasserstoff aufzunehmen vermag²⁾, eine große Bedeutung zuschrieb. Auch der von Faraday³⁾ geführte Nachweis, daß der spezifische Einfluß von Platin, Palladium und Gold von der feinen Zerteilung und der porösen Struktur des Metalls unabhängig ist, war seiner eigenen Ansicht⁴⁾ einer Adsorptionswirkung nicht gerade günstig⁵⁾, und das nämliche galt in jener Zeit für die von Henry⁶⁾, Böttger⁷⁾ und Faraday⁸⁾ beobachteten Vergiftungen des Platins durch die Gegenwart minimaler Mengen gewisser Substanzen.

Auf Grund der zu seiner Zeit bekannten Tatsachen zweifelte auch Mitscherlich⁹⁾ daran, daß eine reine Kondensationswirkung die Ursache der Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff beim Platin sei. Ferner spricht gegen die Annahme einer bloß mechanischen Wirkung die Tatsache, daß der vereinigende Einfluß auf Gase bei den verschiedenen Metallen nicht dem Gasabsorptionsvermögen parallel zu gehen scheint; so setzt die Wirkung des Platins bei tieferen Temperaturen ein als diejenige des Palladiums¹⁰⁾, und doch ist das

¹⁾ Liebig, Ann. d. Physik [2] 17 (1829) 101.

²⁾ Wobei durch die bloße Verdichtung Wärme frei wird.

³⁾ Faraday, loc. cit. u. Ostwalds Klassiker 1887, S. 20.

⁴⁾ Lange vor Faraday wurde von Pleischl, Schweiggers Journ. 39 (1828) 142, die Platinwirkung mit der Porosität in Zusammenhang gebracht.

⁵⁾ Faraday vertrat die Anschauung, daß in letzter Linie die Verbindung der Gase durch deren hochgradige Verdichtung auf der metallischen Oberfläche bedingt sei, wodurch sie „bei der eben bestehenden Temperatur ihrer gegenseitigen Verwandtschaft folgen“. Das Zustandekommen dieser Gasverdichtung soll nach Faraday „teils durch die statischen Wechselverhältnisse, die zwischen elastischen Flüssigkeiten, an die sie gebunden werden, und teils durch eine in unmittelbarer Entfernung wirkende Attraktivkraft vermittelt werden“, zitiert nach V. Ch. Henry, Journ. f. prakt. Chem. 5 (1835) 109.

⁶⁾ Henry, Phil. Trans. 2. Part (1824) 266; Phil. Mag. 65 (1825) 269.

⁷⁾ Böttger, Schweiggers Journ. 68 (1831) 372.

⁸⁾ Faraday, Exper. on Res. Electr. 6 ser. Phil. Trans. 1. Part. (1834) 55, 77; siehe dagegen die moderne Auffassung über den Zusammenhang zwischen Adsorption und Vergiftung S. 89, Fußnote 2.

⁹⁾ Mitscherlich, Ann. Chem. 44 (1842) 186.

¹⁰⁾ Faraday, loc. cit.; Wilm, Ber. d. chem. Ges. 14 (1881) 629, wollte

Absorptionsvermögen gegenüber Wasserstoff beim Palladium weitaus am größten.

Demgegenüber ist allerdings das entgegengesetzte Resultat von Paal und Gerum¹⁾ hervorzuheben, welche bei der Reduktion der Zimtsäure mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Platin einen weit langsameren Reaktionsverlauf feststellten als in Gegenwart des Wasserstoff viel stärker absorbierenden kolloidalen Palladiums.

Den wichtigsten Grund gegen die Auffassung einer ausschließlichen Kondensationswirkung scheinen mir die schönen Untersuchungen Bodensteins²⁾ zu Tage gefördert zu haben. Derselbe hat es nämlich in hohem Grade wahrscheinlich gemacht, daß z. B. bei der Schwefelsäurebildung nach dem Kontaktverfahren die Konzentration der schwefligen Säure am Platin dauernd gleich Null ist, womit sich eine Konzentrationsvermehrung der reagierenden Bestandteile, wie sie die Kondensationshypothese verlangt, zu deren eifrigsten Verfechtern Bodenstein merkwürdigerweise selbst gehört, schwerlich in Einklang bringen läßt.

Wenn man aber auch einen Einfluß des Platins durch bloße Kondensation nicht als wahrscheinlich ansieht, so wird man doch nicht daran zweifeln, daß man es hier mit einem nicht zu unterschätzenden Hilfsfaktor³⁾ bei einer Reihe von Katalysen zu tun hat, der besonders dann neben den anderen Einflüssen zu Tage tritt, wenn das Metall in fein verteiltem Zustande zur Anwendung gelangt. Hier superponiert sich der spezifischen Platinwirkung noch die allgemeine, welche dem Platinpulver wie jeder beliebigen anderen porösen Substanz zukommt und die eben einfach darauf beruht, daß

beim Rhodium eine noch größere Absorptionsfähigkeit gegenüber Wasserstoff nachgewiesen haben, was jedoch Quennessen, *Compt. rend* 139 (1904) 261, *Bull. Soc. Chim.* 33/34 (1905) 191, bestritt.

¹⁾ Paal u. Gerum, *Ber. d. chem. Ges.* 41 (1908) 2273, Gerum, *Katalytische Wirkungen kolloid. Metalle der Pt-Gruppe*. Dissertation, Erlangen 1908.

²⁾ Bodenstein, *Heterogene katalytische Reaktionen* [4]: *Kinetik der Kontaktschwefelsäure*, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 60 (1907) 1; *Zeitschr. f. Elektrochem.* 9 (1908) 896, *Ber. d. 5. internat. Kongr. f. angew. Chem.*, Berlin 1903, Bd. 4, 561; *Chem.-Ztg.* 26 (1902) 1075, 27 (1903) 653; Bodenstein u. Pohl, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 11 (1905) 878.

³⁾ Vgl. hierüber auch Bodlander, *Langsame Verbrennung*, loc. cit., S. 481. Für eine bestimmte Gruppe heterogener Katalysen, wo die adsorbierte Schicht aus den Ausgangsstoffen besteht, kann sie sogar der einzige Faktor sein, wofür z. B. die Untersuchungen von Stock u. Gutmann beim Antimonwasserstoff sprechen

die Reaktionsgeschwindigkeit um so größer ist, je größer die Konzentrationen der aufeinander wirkenden Stoffe sind. Da nun naturgemäß im flüssigen Aggregatzustande diese Konzentrationen weit höhere Werte erreichen als im gasförmigen, so müssen die Reaktionen im ersten Fall bei weitem rascher verlaufen als im zweiten, wie dies auch von Berthelot und Péan de St. Gilles bei der Esterifizierung der Säuren durch Alkohol¹⁾ gezeigt werden konnte, und wie dies in ähnlicher Weise schon von Liebig²⁾ ausgesprochen worden ist. Reagierten die Stoffe in flüssiger Form aufeinander, so betrug die Reaktionsgeschwindigkeit ungefähr das Tausendfache von derjenigen im Gaszustand³⁾. Hat demnach ein Körper eine so hohe Verdichtungsfähigkeit, daß er Gase in den flüssigen oder einen damit verwandten Zustand überzuführen vermag, so muß seine Gegenwart eine beschleunigende Wirkung auf Gasreaktionen ausüben, worauf Bodenstein⁴⁾ hingewiesen hat. Denn es wird hier das nämliche stattfinden wie bei dem vorhin besprochenen Fall (wo umgekehrt die hohe Dissoziationskraft des katalysierenden Stoffes die Reaktionsbeschleunigung bedingte).

Es müssen durch Diffusion die in dem reaktionsfähigen Mittel umgesetzten ursprünglichen Substanzen fortwährend aus der Umgebung nachgeliefert werden.

Die Rolle der Diffusion in der Katalyse.

Man muß bei jeder heterogenen Katalyse⁵⁾, bei welcher der Katalysator, gleichviel ob seine Wirkungsweise auf eine Auflösung der Moleküle oder auf eine Konzentration derselben oder endlich auf eine chemische Reaktion mit den Komponenten hinausläuft⁶⁾, zwischen zwei Vorgängen, einem primären und einem sekundären, unterscheiden.

Der primäre wird repräsentiert durch die Einwirkung des

¹⁾ Berthelot u. Péan de St. Gilles, Ann. Chim. Phys. [3] 65 (1862) 385, 66 (1862) 5, 68 (1863) 225.

²⁾ Liebig, Chemische Briefe, 10. Brief.

³⁾ Berthelot u. Péan de St. Gilles, loc. cit.; siehe auch Ostwald, Ueber Katalyse, loc. cit. S. 25.

⁴⁾ Ostwald, loc. cit.

⁵⁾ Man kann die Katalysen in zwei große Klassen einteilen, in die homogenen und die heterogenen Katalysen. Näheres vgl. S. 76, Fußnote 1. Ueber die Theorien der Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen siehe Haber, Zeitschr. f. Elektrochem. 10 (1904) 156.

⁶⁾ Oder auf eine Reaktion, bei welcher mehrere dieser Faktoren eine Rolle spielen.

Katalysators auf die reagierenden Stoffe. In dem Mechanismus dieser Einwirkung ist das Spezifische der betreffenden Katalyse, die Ursache ihres Vorhandenseins zu suchen.

Der sekundäre Vorgang dagegen wird repräsentiert durch das generelle, einer jeden heterogenen Katalyse gemeinsame Moment, nämlich den Diffusionsvorgang, welcher nach dem Gesetz des Konzentrationsausgleichs als untrennbare Folgeerscheinung an das Verschwinden der ursprünglichen und das Auftreten neuer Substanz in der Umgebung des Katalysators geknüpft ist.

Diese Diffusionsgeschwindigkeit kann dann in komplizierteren Fällen auch ihrerseits beschleunigenden oder verzögernden Momenten unterworfen sein, die von dem Mechanismus des primären Vorgangs unabhängig sind. Obschon nun dieser Diffusionsvorgang im allgemeinen nur als eine Folgeerscheinung eines die Katalyse als solche bedingenden Reaktionsmechanismus zu betrachten ist und zur „Erklärung“ derselben daher ebensowenig herangezogen werden kann wie die Welle für den Wind, der sie erzeugt, so tritt doch häufig der sekundäre Prozeß so sehr in den Vordergrund, daß das Studium der Gesetzmäßigkeiten, denen er unterliegt, gewisse Aufschlüsse über bestimmte Katalysen zu geben vermag; gerade so, wie man auch aus der Größe, der Form, der Richtung und Geschwindigkeit einer Welle auf die Art des Windes zurückschließen kann, den wir selbst nicht wahrnehmen.

Das, was wir beobachten, ist ja auch überall nicht das „Ding an sich“, sondern eine beschränkte Zahl von Äußerungen jenes Etwas, die wir mit dem einen oder anderen unserer natürlichen oder künstlich erweiterten Sinne ¹⁾ — den Instrumenten — registrieren können, falls sie zufällig darauf abgestimmt sind.

Das einzige Mittel nun, das uns zur Verfügung steht, um die Existenz eines katalytischen Phänomens festzustellen und quantitativ zu verfolgen, ist eine Bestimmung der Geschwindigkeitsdifferenz des Reaktionsverlaufs mit und ohne Zusatz eines Katalysators. Entsprechend ihrer Definition ist also das Kriterium und der Maßstab einer Katalyse die Feststellung der betreffenden Reaktionsgeschwindigkeit

Diese setzt sich aber in den vorhin erwähnten Beispielen aus zwei Komponenten zusammen; aus der Geschwindigkeit, mit welcher sich alles in allem der die Katalyse bedingende Reaktions-

¹⁾ Wiener, Die Erweiterung unserer Sinne, Antrittsvorlesung an der Universität Leipzig. Leipzig 1900.

mechanismus vollzieht, und aus der Diffusionsgeschwindigkeit Nernst¹⁾ hat nun darauf hingewiesen, daß in vielen Fällen nur diese letztere die Größe bestimmt, welche experimentell als Reaktionsgeschwindigkeit gefunden wird, während der Mechanismus der Reaktion selbst keinen Einfluß ausübt, da der chemische Vorgang z. B. bei den Beschleunigungen durch Platinasbest, durch die Bredig'schen kolloidalen Metalllösungen usw., sowie der ebenfalls zu berücksichtigende Uebertritt der Stoffe durch die Grenzfläche mit praktisch unendlicher Geschwindigkeit erfolgt. Das, was wir wirklich messend verfolgen, ist also gar nicht die Geschwindigkeit des katalytischen Prozesses selbst, sondern die Geschwindigkeit des damit gekoppelten physikalischen Vorgangs der Diffusion, und von den spezifischen Eigenschaften eines Stoffes ist seine Diffusionskonstante das Einzige, das ihm einen Einfluß auf die Größe sichert, welche wir als „Reaktionsgeschwindigkeit“ beobachten²⁾).

Man hat in neuerer Zeit die Frage nach dem „Warum kataly-

¹⁾ Vgl. Nernst, Zeitschr. f. physik. Chem. 47 (1904) 52, Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen. Schon Noyes u. Whitney, 23 (1897) 689, hatten die Ansicht ausgesprochen, daß sich in der Grenzfläche der Umsatz unendlich schnell wieder herstelle und daß die Auflösungsgeschwindigkeit fester Stoffe proportional dem Abstand der Konzentration fester Stoffe von der Sättigung ist. Die Auflösungs geschwindigkeit wird gegeben durch die Formel $\frac{dC}{dt} = k(C_i - C)$.

Nernst's Theorie ist von Brunner, Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen, Zeitschr. f. physik. Chem. 47 (1904) 56, Inaug.-Dissert., Göttingen 1903, experimentell bestätigt worden, der bei einer Anzahl Beispielen zeigen konnte, daß bei heterogenen Reaktionen die Reaktionsgeschwindigkeit nur bestimmt wird durch die Geschwindigkeit, mit der sich die Konzentrationsunterschiede zwischen der Grenzfläche und dem Innern der Phasen ausgleichen. Die *Auflösungskonstante* war.

$$A = \frac{\text{Oberfläche} \cdot \text{Diffusionskonstante}}{2,8026 \cdot \text{Dicke der Diffusionsschicht}}$$

(Die Zahl 2,8026 kommt daher, daß dekadische statt natürliche Logarithmen verwendet werden.) Die Dicke der Diffusionsschicht wird durch Rühren kleiner, und zwar war bei allen untersuchten Fällen die Reaktionsgeschwindigkeit annähernd der $\frac{1}{2}$ -Potenz der Ruhrgeschwindigkeit proportional. Vgl. ferner Brunner u. Tollocko, Ueber die Auflösungsgeschwindigkeit fester Körper, Zeitschr. f. physik. Chem. 35 (1901) 283; Zeitschr. f. anorg. Chem. 28 (1901) 814, 35 (1908) 23; Drucker, Die Frage der Auflösungsgeschwindigkeit, Antwort an die Herren Brunner u. Tollocko, Zeitschr. f. anorg. Chem. 29 (1902) 459.

²⁾ Durch diese bedeutungsvolle Theorie von Nernst, die dank der vorzüglichen experimentellen Ausarbeitung, welche sie von verschiedenen Seiten er-

sieren die Körper?“ ganz in den Hintergrund gedrängt gegenüber der anderen besser zugänglichen: „Wie katalysieren sie?“ und hat diese zweite Frage experimentell und theoretisch eminent gefördert. Nie darf man aber erwarten, die gefundenen Gesetzmäßigkeiten bei der Inangriffnahme des nicht weniger wichtigen: „Warum katalysieren die Körper?“ benutzen zu können; schon aus dem Grunde, weil diese Gesetzmäßigkeiten einem Vorgang zugehören, der mit dem Mechanismus der Reaktion nur lose verknüpft ist, — wenigstens bei einer großen Zahl typischer heterogener Katalysen, so der Zersetzung des Wasserstoffperoxyds durch Platin¹⁾ oder durch Hämas²⁾, bei der Knallgasreaktion in Platinegenwart³⁾, sowie der analogen Wirkung des Platins auf ein Gemisch von schwefliger Säure und Sauerstoff⁴⁾, der Umwandlung des Kohlenoxyds in Kohlensäure und Kohlenstoff durch Nickel und Kobalt als Katalysator⁵⁾, der Verbindung des Kohlen-

fahren hat*), immer mehr an Boden gewinnt, ist der Frage der Reaktionsbeschleunigung im heterogenen System eine verblüffend einfache Seite abgewonnen worden, so einfach, daß es einem dünken will, als ob die Natur wieder eine ihrer Kriegerlisten angewendet habe, indem sie die nach der Erkenntnis der Katalyse durstigen Leute auf die Spur der Reaktionsgeschwindigkeit gelockt hat, um ihnen dann, nachdem sie sich schon am Ziele glaubten, zum Bewußtsein zu bringen, daß sie ganz etwas anderes in der Hand haben als das, wonach sie ausgegangen waren. Man wollte die Geschwindigkeit des katalytischen Vorgangs selber messen und maß statt dieser Hauptreaktion die Geschwindigkeit einer Diffusion, die das innerste Wesen der Katalyse nicht berührt

*) Brunner, loc. cit.; Senter, Das Wasserstoffperoxyd zersetzende Enzym des Blutes, Zeitschr. f. physik. Chem. 44 (1908) 257; Herzog, Zeitschr. f. physiol. Chem. 41 (1904) 416 (vgl. jedoch hierüber die Kritik von Henri); siehe auch die schon früher zitierten Arbeiten über diesen Gegenstand.

¹⁾ Neinst, loc. cit.

²⁾ Senter, Das Wasserstoffperoxyd zersetzende Enzym des Blutes, Proc. Roy. Soc. 74 (1904) 201; Zeitschr. f. physik. Chem. 44 (1908) 257, 51 (1905) 679

³⁾ Bodenstein, Heterogene katalytische Reaktionen: Die Knallgaskatalyse durch Platin, Zeitschr. f. physik. Chem. 46 (1908) 725

⁴⁾ Derselbe, Kinetik der Kontaktschwefelsäure, Zeitschr. f. Elektrochem. 9 (1903) 696; Zeitschr. f. physik. Chem. 60 (1907) 1; Bodenstein u. Fink, Allgemeine Bemerkungen, Zeitschr. f. physik. Chem. 60 (1907) 46, Bodländer u. v. Köppen, Beitrag zur Theorie technischer Prozesse, Zeitschr. f. Elektrochem. 9 (1903) 559. Vgl. ferner die im wesentlichen zu ähnlichen Resultaten wie Bodensteins Untersuchung führende Arbeit von Küster, Zeitschr. f. anorg. Chem. 42 (1904) 458, der an Stelle des Platins Vanadinpentoxyd verwendete, und diejenige von Berl, Zeitschr. f. anorg. Chem. 44 (1905) 267, welcher letzterer Arsenpentoxyd als „gekörnten Katalyt“ und als „Röhrenkatalyt“ in Anwendung brachte.

⁵⁾ Schenk u. Zimmermann, Ber. d. chem. Ges. 36 (1903) 1231; Smits u. Wolff, Zeitschr. f. physik. Chem. 45 (1903) 199

oxyds mit Sauerstoff in glasierten Porzellengefäßen¹⁾, bei welchen aller Wahrscheinlichkeit nach die Nernstsche Voraussetzung zutrifft, daß die tatsächliche Zersetzung an der Grenzfläche des Katalysators im Vergleich zur Diffusion der reagierenden Stoffe zum Katalysator mit fast unendlicher Geschwindigkeit verläuft²⁾.

Im Falle der Wasserstoffperoxydkatalyse durch kolloidales Platin oder durch Hämasen würde dieser physikalische Vorgang also die beobachteten Gesetzmäßigkeiten regeln, und zwar in der folgenden Weise³⁾: An jedem Teilchen haftet eine Flüssigkeitsschicht, und die Konzentration außerhalb dieser Schicht würde damit durch die Brownsche Molekularbewegung der Teilchen, die als natürliches Rührwerk fungiert, konstant erhalten⁴⁾. Bei der außerordentlich großen Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Wasserstoffperoxyd und den katalysierenden Teilchen würde nun im Sinne der Nernstschen Theorie die Zersetzungsgeschwindigkeit des Wasserstoffperoxyds durch die Geschwindigkeit bestimmt, mit welcher es durch die den Teilchen adhärierende Flüssigkeitsschicht hindurch diffundiert, und da die Diffusionsgeschwindigkeit proportional dem Konzentrationsunterschied an der äußeren und inneren Schichtfläche ist, so muß die Reaktionsgeschwindigkeit der Wasserstoffperoxydkonzentration proportional sein, wie es auch wirklich in sehr verdünnten Lösungen der Fall ist, während in konzentrierteren Lösungen die Reaktion langsamer verläuft, als es dieser Proportionalität entspricht. Und auch dieses Verhalten erklärt sich nach der Nernstschen Theorie sehr einfach dadurch, daß der Diffusionsprozeß in der konzentrierten Wasserstoffperoxydlösung durch die Gegenströmung des an der Oberfläche der Teilchen entwickelten Sauerstoffs gehemmt wird.

Auch die Größe der Temperaturkoeffizienten für 10°, der bei der Hämasenkatalyse 1,5 und bei der Platinkatalyse des Wasserstoffperoxyds 1,7 beträgt, spricht für einen Diffusionsvorgang bei diesen Prozessen. Denn den nämlichen Wert fand Brunner⁵⁾ für die Auflösungsgeschwindigkeit von Benzoesäure in Wasser⁶⁾, während der

¹⁾ Kuhl, Zeitschr. f. physik. Chem. 44 (1908) 385; vielleicht gehört hieher auch die von Bodenstein u. Ohlmer, Ebenda 53 (1905) 166, studierte Reaktion.

²⁾ Falls der Katalysator während der Reaktion konstante Beschaffenheit behält

³⁾ Loc. cit., Fußnote 2 auf voriger Seite.

⁴⁾ Die Teilchen kommen dadurch beständig mit frischer Lösung in Berührung.

⁵⁾ Brunner, loc. cit.

⁶⁾ Auch andere typische Diffusionsvorgänge besitzen einen solchen niedrigen Temperaturkoeffizienten, so die Diffusionsgeschwindigkeit von in Wasser und Kautschuk gelösten Gasen [Wroblewski, Ann. d. Physik [3] 5 (1878) 29].

Temperaturkoeffizient für Reaktionen in homogenen Systemen im allgemeinen viel größer ist¹⁾.

Sand²⁾ ist zwar in einer Reihe von Arbeiten der von Nernst³⁾ ausgesprochenen Vermutung, daß auch bei der Wasserstoffperoxydkatalyse durch Bredigsche Platinlösung nicht der Reaktionsmechanismus, sondern die Diffusion die Reaktionsgeschwindigkeit bedinge, entgegengetreten. Er findet, daß sich die nach der Nernstschen Theorie abgeleiteten Gleichungen für die Reaktionsgeschwindigkeit nicht mit den Bredigschen Resultaten in Uebereinstimmung bringen lassen, daß bei diesen die Reaktion viel zu langsam verlaufe, und bezweifelt es vom Standpunkt der Thermodynamik überhaupt, daß die chemische Reaktionsgeschwindigkeit an der heterogenen Trennungsfläche so schnell sei. Unter Zugrundelegung bestimmter Annahmen über die Größe und Natur der kolloidalen Platinteilchen berechnet er so den kleinsten Wert, der sich für die Geschwindigkeitskonstante nach der Nernstschen Theorie ergeben würde, und findet einen mindestens 16mal größeren Wert als ihn die von Bredig und Müller v. Berneck⁴⁾ und Bredig und Ikeda⁵⁾ experimentell bestimmte Geschwindigkeitskonstante besitzt.

Dieser Beweis gegen die Uebertragung der Nernstschen Theorie auf die Platinkatalyse ist dann von Senter⁶⁾ einer Kritik unterzogen worden, welche ergeben hat, daß in der Annahme, welche Sand zum Schluß geführt hat, die Diffusionsgeschwindigkeitskonstante sei groß im Vergleich zur chemischen Geschwindigkeitskonstante, ein Fehler steckt, da Sands Annahme, daß die gesamte Platinoberfläche gegen Wasserstoffperoxyd aktiv sei, unwahrscheinlich ist.

Schon Nernst⁷⁾ hat eine partielle Inaktivierung des Platins in Erwägung gezogen, und die von Bredig und Fortner⁸⁾ gefundene

¹⁾ Nur die photochemischen Vorgänge und außerdem die Chlorierung des Benzols bei Gegenwart von Jodtrichlorid (Slator, Zeitschr. f. physik. Chem. 45, 513) nehmen eine Ausnahmestellung ein.

²⁾ Sand, Die Rolle der Diffusion bei der Katalyse durch kolloidale Metalle usw., Trans. Faraday Soc 1, 1; Phil Mag. [6] 9 (1905) 20; Proc. Royal Soc. London 74 (1905) 356; Zeitschr. f. physik. Chem. 51 (1905) 641.

³⁾ Nernst, loc cit.

⁴⁾ Bredig u. Müller v. Berneck, Zeitschr. f. physik. Chem. 31 (1899) 258.

⁵⁾ Bredig u. Ikeda, Ebenda 37 (1901) 1.

⁶⁾ Senter, Die Platinkatalyse des Wasserstoffperoxyds vom Standpunkt der Diffusion, Ebenda 52 (1905) 737.

⁷⁾ Nernst, Zeitschr. f. physik. Chem. 47 (1904) 52.

⁸⁾ Bredig u. Fortner, Ber. d. chem. Ges. 37 (1904) 805.

Beschleunigung der Palladium- und in geringerem Maße der Platin-katalyse des Wasserstoffperoxyds durch Vorbehandlung der Metalle mit Wasserstoff¹⁾ läßt als einfachste Deutung zu: die durch den Wasserstoff bewirkte Entfernung einer inaktivierenden Verunreinigung²⁾ bzw. die Begünstigung der Bildung des wirksamen Peroxydats durch eine sauerstofffreie oder sauerstoffarme Zwischenstufe hindurch. Dies ist auch im Sinne der Annahme von Manchot³⁾, der die größere Beschleunigung, die durch Ferrosalze gegenüber Ferrisalzen hervorgerufen wird, auf die Bildung der reaktionsfähigen peroxydartigen Eisenverbindung aus jenen zurückführt.

Senter glaubt auch, daß die größere Aktivität des Platins nach einer vorausgegangenen Kohlenoxydvergiftung⁴⁾ auf die Zerstörung einer inaktivierenden Verunreinigung zurückzuführen sei⁵⁾.

Wenn man die von Sand und die von Senter verfochtenen

¹⁾ Vgl die weitere Literatur hierüber in diesem Kapitel S. 71 u. 72, Fußnoten von Hoppe-Seyler bis Colson.

²⁾ Vielleicht Platinoxydul, da Engler u. Wöhler, Zeitschr. f. anorg. Chem. 29 (1901) 13, für diese Verbindung festgestellt haben, daß sie das H_2O_2 bei weitem nicht so energisch zu zersetzen vermag wie das Platin. In Uebereinstimmung mit den früheren Erörterungen würde der Zeifall der Wasserstoffmoleküle in die reaktionsfähigeren Atome die zerstörende Wirkung auf die inaktivierende Verbindung im Palladium oder Platin erst möglich machen.

³⁾ Manchot, Ann. Chem. 325 (1902) 98

⁴⁾ Bredig, Anorganische Fermente S 79.

⁵⁾ So einleuchtend auch diese Erklärung der Aktivitätsvermehrung des Platins durch Wasserstoff und Kohlenoxyd erscheint, so mahnt doch andererseits der Befund von Liebermann, Beiträge zur Kenntnis der Fermentwirkungen, Ber. d. chem. Ges. 37 (1904) 1519, wonach Stickstoff eine besonders auffallende Aktivitätsvermehrung der kolloidalen Platinlösungen hervorbringt, zur Vorsicht. Eine Zerstörung fester inaktivierender Verbindungen wird man dem indifferenten Stickstoff kaum zumuten dürfen; wohl aber konnte er flüchtige Verunreinigungen entfernen, die die Oberflächenspannung und damit die Adsorptionsfähigkeit des Platins verändern. (Der eventuelle Nachweis einer solchen Wirksamkeit des Stickstoffs würde ein wichtiges Argument zugunsten der Adsorptionstheorie bei der Platin-katalyse bilden.) (Vgl. S 89, Fußnote 2.)

Genau so gut wie dies Liebermann für die Aktivitätsverhöhung nach dem Durchleiten von Stickstoff annimmt, ließe sich jedoch eine solche bei der analogen Wirkung von Wasserstoff und Kohlenoxyd auch dadurch erklären, daß diese Gase das Gefüge der kolloidalen Systeme lockern und eine Vermehrung der aktiven Oberfläche zuwege bringen.

Auf alle Fälle ist es für die vorliegende Frage gleichgültig, ob es chemische oder physikalische Faktoren sind, die Aktivierung und Inaktivierung der Platinoberfläche bedingen.

Ansichten gegeneinander abwägt, so neigt sich zweifellos die Waagschale mehr auf Selters Seite.

Immerhin soll im folgenden noch eine typische heterogene Katalyse, bei der, gemäß der Nernstschen Theorie, die chemische Reaktion an der Oberfläche des Katalysators mit unendlicher Geschwindigkeit erfolgt, an einer der meisterhaft durchgeführten Untersuchungen Bodensteins über „heterogene katalytische Reaktionen“ erläutert werden, und zwar möge als Beispiel die Kinetik der Kontaktschwefelsäure, ihrer besonderen praktischen Bedeutung wegen, herausgegriffen werden.

Als Katalysator verwendete Bodenstein Platinnetz und verfolgte den Reaktionsverlauf manometrisch. Denn da nach der Gleichung: $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$ an Stelle dreier verschwindender Moleküle (links) nur zwei neue rechts auftreten, so muß der Druck um so mehr abnehmen, je weiter die Reaktion unter Bildung des Schwefelsäureanhydrits fortschreitet. Dieses Reaktionsprodukt übt nun einen sehr stark hemmenden Einfluß auf seine eigene Bildung aus, so daß man im ersten Augenblick versucht sein könnte, diese Erscheinung, die man als negative Autokatalyse auffassen kann, durch das Auftreten der Gegenreaktion ¹⁾ $2\text{SO}_3 = 2\text{SO}_2 + \text{O}_2$ infolge der Anhäufung des Endproduktes zu deuten. Da jedoch bei der Versuchstemperatur praktisch keine Gegenreaktion stattfindet, so fällt ein solcher Erklärungsversuch dahin.

Auch um eine Inaktivierungserscheinung durch chemische Bindung zwischen Platin und Schwefeltrioxyd, wie dies Bodenstein ²⁾ früher angenommen hatte, handelt es sich nicht.

Allen Tatsachen wird dagegen die Annahme gerecht, daß das Trioxyd vom Platin adsorbiert wird, und daß durch diese adsorbierte Schicht die schweflige Säure und der Sauerstoff hindurch diffundieren müssen, ehe das Platin auf ihre Vereinigung zu wirken vermag.

¹⁾ Mit derartigen Uebertragungen des Massenwirkungsgesetzes auf heterogene Reaktionen ist jedoch die größte Vorsicht geboten. Dies zeigt auch der Befund Bodensteins, daß von den Ausgangsprodukten der schwefligen Säure und dem Sauerstoff jeweils nur das erstere die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflusst; der Sauerstoff ist wirkungslos. Deswegen gelang es auch Bodländer und v. Köppen, Zeitschr. f. Elektrochem. 9 (1908) 559, nicht, unter der Annahme, daß eine gewöhnliche Reaktion zweiter oder dritter Ordnung vorliegt, Konstanten zu erhalten.

²⁾ Bodenstein, Ber. d. 5. internat. Kongr. f. angew. Chem., Berlin 1908, Bd. 4, S. 561; Zeitschr. f. Elektrochem. 9 (1908) 696.

Den Befund, daß von den beiden Ausgangsmaterialien nur die schweflige Säure die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflußt¹⁾, deutet Bodenstein durch eine raschere Diffusion des Sauerstoffs, wodurch derselbe am Platin immer im Ueberschuß vorhanden ist; und die gleichsam nachhinkenden Schwefligsäuremoleküle werden daher, sobald sie am Platin anlangen, dort durch den überschüssigen Sauerstoff in Empfang genommen und vollständig verbrannt²⁾, so daß am Platin die Schwefligsäurekonzentration gleich Null ist.

In der für die Diffusion der Gase durch die Adsorptionsschicht gültigen Gleichung:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{D}{d} (C_a - C_i) \cdot A$$

fällt daher die Größe C_i fort, welche die Schwefligsäurekonzentration an der an das Platin angrenzenden Innenfläche der Adsorptionsschicht bedeutet, so daß der Wert für das Konzentrationsgefälle, der durch die Differenz $(C_a - C_i)$ gegeben ist, identisch wird mit der Schwefligsäurekonzentration im Gasraum (C_a). Und da die in einer bestimmten Zeit hindurchdiffundierte Menge eines Stoffes das Maß für die Diffusionsgeschwindigkeit bildet, ergibt sich aus obiger Gleichung, daß der die Diffusionsgeschwindigkeit und damit die experimentell gefundene Reaktionsgeschwindigkeit repräsentierende Wert des Differentialquotienten $\frac{dm}{dt}$ proportional ist der Schwefligsäurekonzentration im Gasraum.

Ferner werden natürlich um so mehr Teilchen eines Stoffes in gleichen Zeiten die Adsorptionsschicht passiert haben, je geringer der durch die Schicht zurückzulegende Weg d ist, und je rascher sie sich bewegen, je größer also die Diffusionskonstante D ist. Je mehr Trioxyd sich demnach im Verlauf der Reaktion um das Platin herum ansammelt, desto länger wird der Diffusionsweg, den die schweflige Säure durch die adhärierende Trioxydschicht zurückzulegen hat, und desto langsamer muß die Reaktion von statten gehen.

¹⁾ Siehe Fußnote 1 auf voriger Seite

²⁾ Nach Bodenstein geschieht dies infolge der Gasadsorptionsfähigkeit dieses Metalls; für welche Hypothese er auch die auf Schwankungen der Oberflächenspannung beruhende Empfindlichkeit dieser Eigenschaft gegen Spuren von Verunreinigungen anführt, eine Empfindlichkeit, die schon Graham, Proc. Royal Soc. London 15 (1866/67) 228, 16 (1867/68) 423, 17 (1868/69) 212, 500, bei der Sauerstoffokklusion des Platins erwähnt, und die neuerdings auch Freundlich [Ueber die Adsorption in Lösungen, Habilitationsschrift, Leipzig 1906; Zentschr. f. physik. Chem. 57 (1907) 885] beim Platinschwamm feststellte, der gegenüber gelösten Stoffen ein sehr wechselndes Adsorptionsvermögen zeigt. Heute würde also ein Einwand gegen die reine Kondensationshypothese auf Grund der Metallvergiftung durch Spuren fremder Gase (vgl. S. 79) nicht mehr stichhaltig sein.

³⁾ $\frac{dm}{dt}$ = die pro Zeiteinheit diffundierende Menge, D die Diffusionskonstante, d die Schichtdicke, C_a und C_i die Schwefligsäurekonzentration an der äußeren und inneren Begrenzungsfläche der Adsorptionsschicht.

Man gewinnt daher den Eindruck, als ob eine Vergiftung des Platins durch das reaktionseigene Endprodukt, das Schwefelsäureanhydrid, vorliege, und dies legt den Gedanken nahe, es könnte auch bei den bekannten Vergiftungserscheinungen des Platins eine solche Vergrößerung des Diffusionsweges durch eine adhärierende Schicht im Spiele sein.

Tatsächlich hat auch Bodenstein diesen Analogieschluß gezogen, und zwar unterscheidet er zwischen den starken Vergiftungen, wie bei den in der Praxis früher so große Schwierigkeiten bereitenden Arsenik- und Siliciumfluoridvergiftungen, wo die adhärierende Schicht durch den Fremdkörper selbst gebildet wird, wie dies schon Schönbein¹⁾ angenommen hat, und den mäßigen Vergiftungen durch Spuren, wo die fremde Substanz infolge ihres Einflusses auf die Oberflächenspannung die adsorbierende Kraft des Platins vermehrt. In diesem Fall würde das Gift demnach nur die reaktionseigene Hemmungswirkung durch eine Vermehrung der natürlichen Adsorptionsschicht steigern²⁾. Also auch bei der Platinvergiftung

¹⁾ Schönbein, Journ. f. prakt. Chem. 29 (1848) 288, führte die Inaktivierung des Platins in Berührung mit Schwefelwasserstoff, Kohlenwasserstoffen, Kohlenoxyd und Phosphorwasserstoff auf die Abscheidung einer Hülle von Schwefel, Kohlenstoff usw. auf dem Platin zurück, und für die Ammoniak- und Stickoxydvergiftung zog er die Bildung und Abscheidung einer Hülle von Salpetersäure in Betracht, da diese letztere nach Turner das Platin unwirksam macht.

²⁾ Wenn Bodensteins Erklärung des Mechanismus der Platinwirkung (der im übrigen, wie schon früher bemerkt, völlig unabhängig ist von den durch die Diffusion bedingten Gesetzmäßigkeiten und durch jede andere Erklärung dieses Mechanismus ersetzt werden kann, ohne daß man mit den oben ausgeführten Tatsachen und theoretischen Erörterungen in Konflikt gerät) auf Grund einer Adsorption der reagierenden Gase (SO_2 und O_2) richtig wäre, so müßte man eine gewisse Kompensation der Giftwirkung erwarten, da ja nicht bloß eine Vermehrung der hemmenden Trioxydschicht, sondern auch eine Konzentrationsvermehrung der schwefligen Säure und des Sauerstoffs am Platin stattfinden müßte. Die raschere Diffusion des Sauerstoffs, der am Platin die nachfolgenden Schwefligsäuremoleküle sofort abfängt und verbrennt, macht jedoch sowieso die Annahme einer Konzentrationsvermehrung der schwefligen Säure am Platin unmöglich, wie ja auch Bodenstein diese Konzentration = Null setzt. Hier liegt, wie schon betont, ein Widerspruch zwischen Bodensteins Auffassung von dem: „Wie katalysieren die Körper?“ und seiner Ansicht. „Warum sie katalysieren?“ Denn man kann nicht annehmen, daß das Platin auf einen Stoff, dessen Konzentration Null ist, verbindungsbeschleunigend infolge einer Konzentrationsvermehrung einwirkt. Es könnte sich also nur um eine Konzentrationsvermehrung des Sauerstoffs handeln. Hiergegen ließe sich aber der Einwand erheben, daß es höchstens bei großen Sauerstoff- und geringen Schwefligsäuremengen zu einer Konzentrationsvermehrung des Sauerstoffs kommen dürfte, da der Sauerstoff ja ununterschieden durch die nach-

tung usw. würde es sich keineswegs um eine Verlangsamung des eigentlichen chemischen Prozesses (der SO_2 -Bildung aus schwefliger Säure und Sauerstoff unter dem Einfluß des Platins) handeln, sondern nur um eine Verlangsamung des Diffusionsvorgangs infolge einer Vergrößerung des Diffusionsweges.

Welchen enormen Einfluß die Dichte der adharierenden Schicht besitzt, konnte Bodenstein auch bei seinen übrigen Untersuchungen nachweisen, so bei der Zersetzung des Antimonwasserstoffs ¹⁾, bei der Knallgasvereinigung durch Platin ²⁾, wo die adsorbierende Schicht bei den trockenen Versuchen aus Wasserdampf und bei den feuchten Versuchen aus flüssigem Wasser bestand. Wurde die Wasserabscheidung auf dem Platin ausgeschaltet oder wurde die Dicke der adsorbierenden Wasserschicht durch Verdunstung im Vakuum vermindert, so zeigte die Reaktion eine außerordentlich starke Beschleunigung ³⁾.

Diesen Versuchen, die alle das miteinander gemeinsam haben, daß bei ihnen die dem Katalysator anhaftende, die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmende Schicht von dem Endprodukt der Reaktion gebildet wird, steht nun eine Reihe anderer gegenüber, bei welchen umgekehrt diese Adhäsionsschicht aus den Ausgangsstoffen besteht.

Diese Vorgänge bilden gleichsam das Gegenstück zu denjenigen, welche die Nernstsche Theorie ins Auge faßt; denn hier ist es gerade die chemische Reaktion, welche sich so langsam abspielt, daß sie messend verfolgt werden kann und die experimentell bestimmte Reaktionsgeschwindigkeit ausmacht. Zu dieser zweiten Gruppe ⁴⁾ gehören die Zersetzung des Phosphorwasserstoffs ⁵⁾, des diffundierende schweflige Säure bis auf den Rest verbraucht wird, dem kein Schwefligsäureäquivalent mehr entspricht.

¹⁾ Bodenstein, Ber. d. chem. Ges. 37 (1904) 1867; siehe ferner Stock u. Guttman, Ebenda 37 (1904) 901.

²⁾ Bodenstein, Zetschr. f. physik. Chem. 46 (1903) 725.

³⁾ Dies hat schon Pleischl (loc. cit.) konstatiert; derselbe weist auf den schädigenden Einfluß hin, den feuchte Luft auf die Knallgasvereinigung durch Platin ausübt.

⁴⁾ Stock und Guttman (loc. cit.) waren der Meinung, daß beim Antimonwasserstoff eine sehr schnelle Reaktion stattfindet und daß die gemessene Reaktionsgeschwindigkeit demnach der Diffusionsgeschwindigkeit durch die Gasbaut am Antimon entspreche. Bodenstein sprach diese Reaktion als eine typische Autokatalyse an und brachte die Zunahme des Katalysators in die Reaktionsgleichung hinein; er stellte den Vorgang der Zersetzung des Selenwasserstoffs (Fußnote 3 auf folgender Seite) an die Seite, wo die langsame chemische Reaktion die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt. Die Polemik ist dann schließlich zu einem Ausgleich gekommen im Sinne der (S. 92) angegebenen Auffassung.

⁵⁾ Kooj, Ueber die Zersetzung des gasförmigen Phosphorwasserstoffs, Zeit-

Arsenwasserstoffs¹⁾, des Antimonwasserstoffs²⁾ und des Selenwasserstoffs³⁾, sowie wahrscheinlich die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff an Porzellanflächen⁴⁾.

Zu der Annahme, daß diese Zersetzungen langsam erfolgen, nötigt der Schluß, daß nicht zwei Vorgänge unendlich rasch verlaufen dürfen, da sonst keiner meßbar wäre, und doch ein Prozeß da sein muß, dessen Geschwindigkeit für die tatsächlich gemessene Reaktionsgeschwindigkeit aufkommt. Die Bildung der Adsorptionsschicht selbst kommt nämlich nicht in Betracht; denn, gleichviel ob dieselbe durch Endprodukte oder Ausgangsstoffe einer chemischen Reaktion gebildet wird, erfolgt der Vorgang der Adsorption mit unendlicher Geschwindigkeit. Sind es nun die Ausgangsstoffe, die am Platin adhärieren, so unterliegen dieselben natürlich konstant dem katalytischen Zersetzungsprozeß, dessen Geschwindigkeit proportional ist der Berührungsfläche zwischen dem Katalysator und dem betreffenden Gas⁵⁾, und diese Geschwindigkeit bildet in den Fällen, wo jede hemmende Zwischenschicht fehlt, den einzigen für die wirklich gemessene Reaktionsgeschwindigkeit in Frage kommenden Faktor.

Beim Phosphorwasserstoff, Arsenwasserstoff, Antimonwasserstoff sowie bei dem an der Oberfläche des flüssigen Selen stattfindenden Spaltungs- bzw. Bildungsprozeß des Selenwasserstoffs wird die Adhäsionsschicht am katalysierenden Selen, Antimon usw., also durch das betreffende Gas, z. B. Antimonwasserstoff, repräsentiert, bei der Knallgasreaktion an Porzellanflächen durch die beiden Gase Wasserstoff und Sauerstoff. Und nach Bodenstein liegt hier der Theorie

schrift f. physik. Chem. 12 (1898) 155; van't Hoff, *Etudes de dynamique chimique* 1884, S. 88—87.

¹⁾ van't Hoff, loc. cit., vorige Fußnote; Cohen, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 20 (1896) 808, 25 (1898) 488.

²⁾ Stock u. Guttman, Die Zersetzung des Antimonwasserstoffs als Beispiel einer heterogenen katalytischen Reaktion, *Ber. d. chem. Ges.* 37 (1904) 901, 1957; Stock, Notiz betreffend die Zersetzung des Antimonwasserstoffs, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 50 (1905) 111, Stock, Gomolka u. Heynemann, *Ber. d. chem. Ges.* 40 (1907) 582; Stock u. Bodenstein, *Ebenda* 40 (1907) 570; Bodenstein, *Ebenda* 37 (1904) 1361, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 49 (1904) 41, 50 (1905) 611.

³⁾ Bodenstein, Bildung und Zersetzung von Selenwasserstoff, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 29 (1899) 429.

⁴⁾ Rowe, Die Geschwindigkeit der Knallgasreaktion, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 59 (1907) 41; Bodenstein, *Ebenda* 29 (1899) 665; Bone u. Wheeler, *Trans. Royal Soc. London* 206 (1906) 1.

⁵⁾ Bodenstein, loc. cit., Fußnote 8 auf dieser Seite.

entsprechend eine Gleichung dritter Ordnung¹⁾ vor: Es ergab sich die Reaktionsgeschwindigkeit $\frac{dx}{dt} = k C^3_{H_2} \cdot CO_2$.

Bei den hier zitierten Beispielen ist es nun in hohem Grade wahrscheinlich, daß die Wirkung des Katalysators tatsächlich auf einer reinen Kondensationswirkung im Sinne der Bodensteinschen Anschauung beruht; denn hier ist, ganz im Gegensatz zu der erstbesprochenen Klasse heterogener Katalysen, die Konzentration eines der Ausgangsstoffe nicht Null, wie z. B. bei der Schwefeltrioxydbildung am Platin, sondern dadurch, daß die Ausgangsstoffe selbst es sind, welche die Adhäsionsschicht bilden, wird deren Konzentration ganz enorm erhöht, und die Zurückführung der Katalyse auf dieses natürlich gegebene, beschleunigende Moment wächst dadurch ganz von selbst aus der Bodensteinschen Auffassung des Vorgangs heraus. Auch die geistreiche Kritik, welche Schönbein²⁾ an der Kondensationshypothese geübt hat, wonach „sich auch Luftarten zur chemischen Vereinigung bestimmen lassen, die auf die Dichtigkeit der Gase keinen Einfluß ausüben oder dieselbe sogar vermindern,“ trifft nur die allgemeine Anwendbarkeit dieser Theorie, ohne die Gültigkeit für spezielle Fälle, wie den vorliegenden, in Abrede zu stellen.

Noch ein typisches Beispiel für eine katalytische Reaktion, bei welcher die gemessene Reaktionsgeschwindigkeit die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion ist, möge angeführt sein. Es ist die von Goldschmidt³⁾ untersuchte katalytische Spaltung des Aethylacetats in Benzol beim Schütteln mit verdünnter Salzsäure, bei welchem Prozeß die Diffusion mit praktisch unendlicher Geschwindigkeit erfolgt.

¹⁾ Rowe wollte zwar eine Gleichung erster Ordnung herausbringen. Die von ihm erhaltenen Konstanten schwanken jedoch viel zu sehr, als daß diese Annahme wahrscheinlich wäre. Auch Bone und Wheeler, die poröses Porzellan, Magnesia, Gold, Silber, Platin, Nickel, Spateisenstein, Nickeloxydul und Kupferoxyd bei ihren Versuchen verwendeten, kommen zu Resultaten, die von denen Bodensteins verschieden sind und nicht in sein Schema der heterogenen katalytischen Reaktionen hereinpassen. Auch sind Bone und Wheeler der Meinung, daß die gemessene Geschwindigkeit diejenige sei, mit der Wasserstoff okkludiert wird, was nach Bodenstein sehr unwahrscheinlich ist (Literatur siehe vorige Seite, Fußnote 4, S. 92).

²⁾ Schönbein, Journ. f. prakt. Chem. 54 (1851) 65, vgl. auch Pogg. Ann. 3. Reihe, 7 (1846) 233. In der letztgenannten Arbeit zieht Schönbein die Bildung von Wasserstoffperoxyd oder Ozon zur Erklärung der oxydativen Fähigkeiten des Platins heran.

³⁾ Goldschmidt, Zeitschr. f. physik. Chem. 31 (1899) 235.

Der in Lösung befindliche Ester verteilt sich auf die beiden Phasen Benzol und wäßrige Säure, und der Teilungskoeffizient¹⁾ zwischen Benzol und Säure

$$= K = \frac{\alpha v_2}{(a - \alpha - x) v_1}$$

(wenn v_1 das Volumen der wäßrigen Säure, v_2 dasjenige des Benzols, a die Gesamtmenge gelösten Esters in Grammolekülen, α den auf die Säurephase fallenden Bruchteil derselben und x die Anzahl Grammoleküle gespaltenen Esters bedeutet). Nach α aufgelöst, geht diese Formel über in

$$\alpha = \frac{v_1 \cdot K}{v_2 + v_1 K} (a - x).$$

Diesem in der Säurephase enthaltenen Esteranteil α muß nun dessen Zersetzungsgeschwindigkeit proportional sein, so daß man setzen kann:

$$\frac{dx}{dt} = k \alpha = k \frac{v_1 \cdot K}{1 + K} (a - x).$$

Nimmt man gleichviel Benzol und Säurelösung, wird also $v_1 = v_2$, so gilt

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{v_1}{v_1} = 1,$$

und die Gleichung vereinfacht sich in

$$\frac{dx}{dt} = k \frac{K}{1 + K} (a - x),$$

integriert erhält man:

$$\frac{dx}{a - x} = dt \cdot k \frac{K}{1 + K}, \quad \frac{dx}{a - x} = \frac{d(a - x)}{a - x}; \quad - \int \frac{d(a - x)}{a - x} = - \log(a - x)$$

$-\log(a - x) = k \frac{K}{1 + K} t + \text{Konst.}$ Zur Anfangszeit $t = 0$ ist $x = 0$; es wird dann:

$$-\log a = 0 + \text{Konst.}$$

$$-\log(a - x) - (-\log a) = tk \frac{K}{1 + K}.$$

Durch Subtraktion der vorstehenden Gleichungen ist so die Integrationskonstante eliminiert worden, und es bleibt:

$$\log \frac{a}{a - x} = tk \frac{K}{1 + K}$$

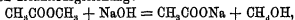
$$k = \frac{1}{t} \frac{1 + K}{K} \log \frac{a}{a - x}.$$

Es ist dieser von Goldschmidt studierte Fall komplizierterer Art als die heterogenen Katalysen der Platinwirkung auf Gasgemische oder, was der Goldschmidtschen Reaktion näher steht, der Wirkung des Wassers auf eine ätherische Lösung von Chlorwasserstoff und Silbernitrat, oder der Verseifung von Methylacetat durch Trimethylamin in benzolischer Lösung unter der katalytischen Wirkung eines Wasserzusatzes²⁾. Denn dort liegt eine einfache Beschleunigung eines

¹⁾ Als Teilungskoeffizienten bezeichnet man nach Nernst, Theoretische Chemie, das konstante Verhältnis, in welchem sich bei einer bestimmten Temperatur und unabhängig von ihrer Menge eine Substanz auf zwei Lösungsmittel verteilt

²⁾ Ein von Bredig ausgedachtes ingenieures Beispiel, Anorganische Fermente, Leipzig 1901, S. 92.

chemischen Prozesses durch den betreffenden Katalysator vor, bei welchem die anwesenden Stoffe sich an dem chemischen Vorgang beteiligen und in die Endprodukte der chemischen Reaktion mit eingehen¹⁾; in dem Goldschmidtschen Beispiel dagegen läßt sich die Versuchsanordnung so treffen, daß zu einer benzolischen Lösung von Methylacetat und trockenem Chlorwasserstoff Wasser hinzugegeben wird, und der Wasserzusatz beschleunigt dann die schon an und für sich katalytische Methylacetatspaltung durch Säuren. Denn während bei der Esterverseifung die Base mit dem Ester reagiert und ihre Bestandteile in den Zersetzungsprodukten erscheinen, gemäß der bimolekularen Reaktionsgleichung:

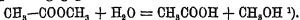


ist bei der Esterkatalyse durch Säuren²⁾ ein augenfälliger Grund für

¹⁾ Näheres darüber im Kapitel: Definition und Gesetze der Katalyse.

²⁾ Literatur über Esterkatalyse. Trey, Ueber den Einfluß einiger Neutralsalze auf die Katalyse des Methylacetats durch Salzsäure und Schwefelsäure, Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 34 (1886) 858; Ostwald, Ebenda 23 (1881) 209; Derselbe, Einwirkung der Säuren auf Methylacetat, Ebenda 28 (1883) 449; Konowalow, Ueber die Bildung und Zersetzung der Ester, Zeitschr. f. physik. Chem. 1 (1887) 63, 2 (1888) 6; Walker, Ebenda 4 (1889) 328; Reformatsky, Ueber die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen in Gallerte, Ebenda 7 (1891) 34, Moore, Ebenda 9 (1892) 328; van Laar, Die Verseifungsgeschwindigkeit des Aethylacetats und deren Minimalwert, Ebenda 13 (1894) 736; de Hemptinne, Ueber die Verseifungsgeschwindigkeit einiger Ester, Ebenda 13 (1894) 561; Ueber die Reaktionsgeschwindigkeit, Ebenda 31 (1899) 35; Löwenherz, Das gleiche, Ebenda 15 (1894) 389; Petersen, Ueber die indirekte Esterbildung, Ebenda 20 (1896) 331, V. Meyer, Notizen zur Geschichte der Esterbildung und Verseifung, Ber. d. chem. Ges. 28 (1895) 3197, Goldschmidt, Ueber die Esterifizierung durch alkoholische Salzsäure, Ebenda 28 (1895) 3218; Untersuchung über die Esterbildung, Ebenda 29 (1896) 2208; Shukoff, Ueber eine neue Erscheinung bei der Esterbildung durch Wirkung von Alkohol und Salzsäure auf aromatische Säuren, Beiblätter zu Ann. d. Physik 20 (1896) 236; Menschutkin, Ueber den Einfluß der Alkohole auf ihre Aetherifikationsgeschwindigkeit, Journ. d. russ. physik.-chem. Ges. [1] 23 (1891) 268; Derselbe, Ueber die Geschwindigkeit der Bildung der zusammengesetzten Aether (Ester), Bull. de l'Acad. Belgique [3] 21 (1891) 559; Lichty, Die Geschwindigkeit der Esterbildung und der elektrischen Leitfähigkeit der α -, β -, γ - und δ -Halogenfettsäuren, Ann. Chem. 319 (1901) 369; Journ. Amer. Chem. Soc. 18, 590; V. Henry u. Larguier des Bancels, Gleichzeitige Einwirkung von Salzsäure auf Saccharose und Methylacetat, Compt. rend. des séances de la soc. de Biologie [3] (1901); Dobrochotow, Ueber die Esterifizierungsgeschwindigkeit einiger ringförmiger Alkohole, Journ. d. russ. physik.-chem. Ges. 27 (1895) 842, Zeitschr. f. physik. Chem. 23 (1897) 555; V. Meyer, Ueber die Esterbildung einfach substituierter Benzoesäuren, Ebenda 21 (1896) 149, 24 (1897) 219; Kellus, Ueber die Esterifizierungsgeschwindigkeit der monosubstituierten Benzoesäuren

deren Einfluß nicht nachzuweisen; denn die Säuren bzw. ihr wirk-sames Prinzip, die H-Ionen, werden durch die Reaktion nicht ver-braucht; sie finden sich daher nach Ablauf derselben in unverändertem Zustande vor und der monomolekulare Prozeß wird durch folgende Reaktionsgleichung gegeben:

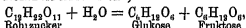


In dieser Gleichung fehlt also jenes Agens, das diesen an und für sich nur sehr langsam verlaufenden Prozeß rasch zu Ende führt, und das nämliche ist der Fall bei der der Methylacetatkatalyse völlig

und die Verseifungsgeschwindigkeit der Ester, Ebenda 24 (1897) 221; Platner, Elektrochem. Zeitschr. 4 (1898) 218, Wegscheider, Ueber die Verseifung von Karbon- und Sulfonsäureestern, Zeitschr. f. physik. Chem. 41 (1902) 52; Der-selbe, Zur Theorie der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit, Bleiblätter zu Ann. d. Physik, Ref. 26 (1902) 1089; Derselbe, Wiener akad. Ber. 113 (1904) 241; Derselbe, Untersuchung über die Esterbildung, Monatsh. f. Chem. 18 (1897) 629; Mayer, Ebenda 24 (1908) 840; Carriara u. Rossi, Katalyse des Methylacetats durch die Salze einiger Basen mit gemischter Funktion, Rendic. Reale Accad. dei Lincei [5] 6 (1817) II, 208; Hjelt, Ueber die relative Verseifungsgeschwindig-keit der Ester der normalen Säuren der Oxalsäurereihe, Ber. d. chem. Ges. 31 (1898) 1844; Derselbe, Studien über die relative Verseifungsgeschwindigkeit der Säuren der Oxalsäurereihe, Oefvers. Finska Vetensk. Soc. Förh. 41 (1898/99) 19, erschienen 1900, Morello, Energie einiger in Mischung von organischen Lö-sungsmitteln mit Wasser gelösten Säuren, Gaz. chim. ital. 30 (1900) I, 257; Panow, Journ. d. russ. physik.-chem. Ges. 35 (1902) 98; Meslaus, Ueber die Esterifizierungsgeschwindigkeit von Flußsäure, Ann. Chim. Phys. [7] 7 (1896) 94; van Loon u. V. Meyer, Das Fluor und die Esterregel, Ber. d. chem. Ges. 29 (1896) 839, Vignon u. Bay, Bull. Soc. Chim. Paris [3] 29 (1902) 507; Euler, Katalyse durch Neutralsalze, Oefvers. K. Vetensk. Akad. Förh. 56 (1899) 465; Zeitschr. f. physik. Chem. 32 (1900) 348; Derselbe, Zur Theorie kataly-tischer Reaktionen, Ebenda 36 (1901) 405, 641, Oefvers. K. Vetensk. Akad. Förh. 56 (1899) 309; Derselbe, Zur Theorie der chemischen Katalyse, Ber. d. chem. Ges. 33 (1900) 8202 (vorläufige Mitteilung); Derselbe, Zur Theorie der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit, Zeitschr. f. physik. Chem. 40 (1902) 498; Derselbe, Zur Theorie der katalytischen Reaktion, Ebenda 47 (1904) 353; Lundén, Ueber Katalyse von Äthylacetat durch Salpetersäure bei Gegenwart von Alkalimitteln, Ebenda 49 (1904) 189.

¹⁾ Es mag zuerst befremdlich erscheinen, diesen Prozeß, in welchem sich doch die beiden Molekylarten Ester und Wasser miteinander umsetzen, als monomolekular zu bezeichnen. Man ist jedoch zu dieser Klassifizierung be-rechtigt durch den Umstand, daß das Lösungsmittel Wasser in so großem Ueber-schuß vorhanden ist, daß demgegenüber der geringe Verbrauch, den es im Sinne obiger Gleichung erfährt, zu vernachlässigen ist. Hierauf hat zuerst Warde, Urechs Untersuchung über den Verlauf der Inversion von Rohrzucker, Soc. of the Ohio Mech. Inst. 1 (1882) 167, hingewiesen.

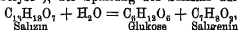
analogen, der Rohrzuckerinversion ¹⁾):



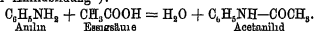
¹⁾ Urech, Strobometrische Beobachtungen der Invertierungsgeschwindigkeit von Rohrzucker durch Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur, *Bei. d. chem. Ges.* 13 (1880) 1696; Derselbe, Zur strobometrischen Bestimmung der Inversionsgeschwindigkeit des Rohrzuckers und des Uebergangs der Birotation von Milchsucker zu seiner konstanten Drehung, *Ebenda* 15 (1882) 2130; Derselbe, Bestimmung des Einflusses von Temperatur und Konzentration der Salzsäure auf die Inversionsgeschwindigkeit der Saccharose, *Ebenda* 16 (1888) 762; Derselbe, Messung der Ausscheidungs geschwindigkeit von Kupferoxydul durch Invertzucker aus Fehlingscher Kupferlösung, *Ebenda* 15 (1882) 2687, 17 (1884) 2165; Derselbe, Zur Grundformel chemischer Reaktionsgeschwindigkeit, *Ebenda* 19 (1886) 1700; Derselbe, Ueber die Reihenfolge einiger Bienen und Glykosen, betreffend Reaktions- und Birotationenrückgangsgeschwindigkeit mit Rücksicht auf die Konstitutionsformeln und den Begriff der Affinitätsgröße, *Ebenda* 18 (1885) 8047; Derselbe, Ueber Formulierungsversuche des Temperatureinflusses auf die Geschwindigkeitskonstante (spezifische Geschwindigkeit der Inversion der Saccharose durch Salzsäure in verschiedener Konzentration. Beleuchtung thermodynamischer Formulierungen), *Ebenda* 20 (1887) 1836; Wilhelmy, *Ann. d. Physik* [2] 81 (1850) 418, 499; Ostwald, Die Inversion des Rohrzuckers, *Journ. f. prakt. Chem.* [N. F.] 23 (1881) 209, 29 (1884) 385, 31 (1885) 307; Spohr, Ueber den Einfluß des Neutralisates und der Temperatur auf die Inversion des Rohrzuckers durch Säuren, *Ebenda* 32 (1885) 32; *Zeitschr. f. physik. Chem.* 2 (1888) 194; Long, Die Inversion von Zucker durch Salze, *Journ. Amer. Chem. Soc.* 18, 692, *Chem. News* 74 (1896) 208, 237; Ley, Ueber die hydrolytische Dissoziation, *Ber. d. chem. Ges.* 30 (1897) 2192; Prins Geerligs, Inversion von Zucker durch neutrale Salze bei Gegenwart von Glukose, *Archiv f. Zuckerindustrie* (1895); *Chem. Zentralbl.* 1898 I, 711, 1899 II, 191; Kahlenberg, Davis u. Fowler, Die Inversion des Zuckers durch Salze, *Journ. Amer. Chem. Soc.* 21 (1899) 1, Arrhenius, Ueber die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Inversion des Rohrzuckers durch Säuren, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 4 (1889) 226; Derselbe, Zur Theorie der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit, *Ebenda* 28 (1899) 818; Omeis, Ueber die Inversion von Saccharose, *Inaug.-Dissert.*, Erlangen 1889; Speranski, Ueber die Geschwindigkeit der Zuckerinversion unter dem Einfluß der Essigsäure und Milchsäure in Gegenwart von Kochsalz, *Journ. d. russ. physik.-chem. Ges.* [1] 23 (1891) 147; Kablukoff u. Zaccari, Ueber die Geschwindigkeit der Inversion des Rohrzuckers in Alkohol und Wasserlösungen, *Ebenda* [1] 23 (1891) 546, *Dissert.*, Petersburg 1891; Cohen, Ueber die Inversionsgeschwindigkeit in Alkohol, Wassergemischen, *Maandbl. van Naturwet.* 22 (1898) 118, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 28 (1899) 145; Studien über Inversion, *Versl. K. Akad. van Wet.* 8 (1899/1900) 728; Derselbe, Zur Erklärung der Abweichungen des Reaktionsverlaufes in Lösungen, *Ebenda* 28 (1897) 442; *Maandbl. van Naturwet.* 21 (1897) 47; v. Zittinga, *Kon. Akad. van Wet.* 6 (1897/98) 49; Palmaei, Ueber das Verhältnis zwischen Inversionsgeschwindigkeit und Konzentration der H-Ionen, *Oeffers. K. Vetensk. Akad. Förh.* 54 (1897) 5; *Zeitschr. f. physik. Chem.* 22 (1897) 492; Koral, Die Inversion des Rohrzuckers durch Benzoesäure und die Oxybenzoesäuren, *Journ. f. prakt.*

Woker, Die Katalyse. Die Rolle der Katalyse in der analytischen Chemie. 7

der Maltosehydrolyse¹⁾, der Spaltung des Salizins durch Säuren²⁾:



sowie der Anilidbildung³⁾:



Der Erklärungsversuch der Katalysatorwirkung durch Hilfsaffinitäten.

Wegscheider⁴⁾ hat den Versuch gemacht, auch die Katalysatoren in die Reaktionsgleichung einzubeziehen, indem er dieselben Chem. [N. F.] 33 (1886) 109; J Meyer, Zur Theorie der Rohrzuckerinversion, Zeitschrift f. physik. Chem. 62 (1908) 59; Trevor u. Kortright, Reaktionsgeschwindigkeit und Siedepunkt, Ebenda 14 (1894) 149; Stern, Ueber den Einfluß des Drucks auf die Inversionskonstanten einiger Säuren, Beiblätter zu Ann. d. Physik 20 (1896) 59, 562; Slotte, Inversionsversuche, 1. Abhandl., Oefvers. Finska Vetensk. Soc. Förh. 41 (1898/99) 1, erschienen 1900; 2. Abhandl. Ebenda 41 (1898/99) 39; Euler, Zur Frage der Inversion des Rohrzuckers, Ber. d. chem. Ges. 34 (1901) 1568; Kullgren, Bihang t Vet Akad. Handl. Stockholm Afd [2] 24 (1898) Nr. 3; Derselbe, Studien über die Inversion [2]. Die Aenderung der Inversionsgeschwindigkeit mit der Temperatur, Oefvers. Svensk Vetensk. Akad. Föhr. 59 (1902) 317, Zeitschr. f. physik. Chem. 43 (1903) 701; Derselbe, Studien über die Inversion, Ebenda 37 (1901) 613, 41 (1902) 407; Derselbe, Einige Bemerkungen über die Reaktionsgeschwindigkeit bei katalytischen Reaktionen, eine Erwiderung an H Euler, Ebenda 51 (1905) 108; Mellor u. Bradshaw, Die Kinetik der Zuckerinversion, Ebenda 48 (1904) 853; Raymann u. Sulc, Katalytische Hydratation durch Metalle, Ebenda 21 (1896) 481; Vondracek, Ebenda 50 (1905) 560; Coppadoro, Ueber die gegenseitige Beeinflussung katalytischer Reaktionen in demselben Medium, Gaz. chim. ital. 31 (1901) I, 425, Gillot, Ueber den Verlauf der Inversion des Rohrzuckers durch die Mineralsäuren, hinsichtlich seiner Beziehung zu der Natur und Intensität der Lichtstrahlen, Bull. de l'acad. royal des sc. Belgique 11 (1900) 863; Armstrong u. Caldwell, Die zuckerspaltende Wirkung der Säuren im Vergleich mit der der Enzyme, Proc. Royal Soc. 73 (1904) 500, E. O. v. Lippmann, Zur Frage der Inversion des Rohrzuckers, Ber. d. chem. Ges. 33 (1900) 3560; vgl. ferner Literatur bei v. Lippmann, Chemie der Zuckerarten, 1905; vgl. auch Wogrinz, Hydrolyse der Trisaccharide durch verdünnte Säuren, Zeitschr. f. physik. Chem. 44 (1908) 571.

¹⁾ v. Sigmund, Die Geschwindigkeit der Maltosehydrolyse, Zeitschr. f. physik. Chem. 27 (1898) 885.

²⁾ Noyes u. Hall, Die Geschwindigkeit der Hydrolyse des Salizins durch Säuren, Zeitschr. f. physik. Chem. 18 (1895) 240, Wühner, Die Hydrolyse des Salizins durch Emulsion, Ebenda 18 (1895) 435.

³⁾ Goldschmidt u. Wachs, Ueber Anilidbildung, Zeitschr. f. physik. Chem. 24 (1897) 853.

⁴⁾ Wegscheider, Ueber die allgemeinste Form der Gesetze der chemischen Kinetik homogener Systeme, Wien. Anz. d. Akad. d. Wiss. 37 (1900) 158.

sowohl rechts als links vom Gleichheitszeichen hinzuffügte Die katalytischen Stoffe würden sich also gemäß dieser Auffassung nach dem Massenwirkungsgesetz an der Reaktion beteiligen, und da sie sowohl auf der rechten wie auf der linken Seite der Gleichung und zwar in identischen Mengen auftreten, so würde dadurch der Eigentümlichkeit der Kontaktsubstanzen Rechnung getragen, welche sowohl die Reaktion von links nach rechts, als diejenige von rechts nach links gleich stark zu beschleunigen vermögen. Da jedoch gerade diese typischsten Katalysatoren eine Beschleunigung hervorrufen, die in keinem Verhältnis zu ihrer Menge steht, so kann man sich schwerlich vorstellen, daß eine direkte Wirkung nach dem Massenwirkungsgesetz hier ausreichen würde, und noch schwieriger liegt die Sache bei den negativen Katalysen, da man einen Körper nicht mit einer negativen Masse in die Gleichung einsetzen kann; es wäre denn, daß man einen Begriff schaffte, verwandt mit dem der „negativen Schwere“ des Phlogiston.

Diese Idee, daß die Katalyse in einer direkten Massenwirkung bestehe, findet sich schon bei Bunsen¹⁾ angedeutet, welcher von der *Wesensinheit der „katalytischen Wirkung“* und der sog. *„Massenwirkung“* spricht, in dem Sinne jedoch, daß die Katalyse den allgemeineren, die Massenwirkung den spezielleren Begriff vorstellen würde. Denn bei letzterem sollte es sich nur um die Beihilfe solcher Moleküle handeln, die von gleicher Art waren wie eine der bei der Reaktion beteiligten Molekülklassen²⁾, während bei der Katalyse besonders auch solche Moleküle wirken sollten, die von den sich zersetzenden verschieden sind.

Die „chemische Verwandtschaft“ ist nach Bunsen *„die Resultierende der Anziehungskräfte, welche von allen im Bereich der chemischen Aktion vorhandenen Molekülen ausgeübt werden, mögen diese Moleküle an der chemischen Verbindung teilnehmen oder nicht“*, und *„katalytisch wirken bei chemischen Prozessen überhaupt jede Substanz, die uneigennützig mitziehen hilft“*.

Während so Bunsens Vorstellung durch den darin enthaltenen dunkeln Begriff einer direkten Massenwirkung an Wegscheiders moderne, scharf mathematisch formulierte Theorie der katalytischen

¹⁾ Bunsen, Gasometrische Methoden, 1857, S. 267; siehe über Bunsens Anschauung auch Hüfner, Zur Lehre von den katalytischen Wirkungen, Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 10 (1874) 148.

²⁾ Bunsen führt als Beispiel einer solchen „Massenwirkung“ die Erscheinung an, daß sich Knallgas „in der Nähe von Sauerstoffmolekülen“ bei niedrigeren Temperaturen entzündet als „in der Nähe von Kohlensäuremolekülen“.

Beschleunigung erinnert, knüpft diese Vorstellung andererseits an ältere Hypothesen an, welche die Wirksamkeit der Katalysatoren auf Hilfsaffinitäten zurückführen möchten, die der Kontaktkörper in die Reaktion hineinbringt.

Berzelius¹⁾, der von „*der Abhängigkeit der unmittelbaren Wechselwirkung von der Gegenwart eines dritten*“ spricht und „*die daraus resultierenden Kräfte*“ als katalytische bezeichnet, ist jedenfalls die Deutung, welche dieser Satz in der Folge erfahren hat, völlig fern gelegen. Dies geht aus der Abfertigung hervor, welche er der ersten derartigen, von Mercer stammenden Hypothese in seinen Jahresberichten angedeihen läßt, und die also lautet:

„Mercer hat Beweise für den Satz gesammelt, daß die Ursache dieser (katalytischen) Wirkung in einem chemischen Vereinigungsbestreben liege, welches zu schwach sei, um sich in Wirksamkeit zu setzen, und dadurch einem Körper, der einen anderen aufzunehmen strebt, gestatte, sich aus der Verbindung, in welcher er enthalten war, frei auszuschneiden. Er scheint dabei nicht bedacht zu haben, daß eine Kraft, welche nicht hinreicht, den freien Körper zu binden, unmöglich ausreichend sein kann, die Verbindung desselben mit einem anderen aufzuheben. Wird Oxalsäure in Salpetersäure aufgelöst, so setzen diese Säuren einander nicht oder nur unbedeutend, weil das Vereinigungsbestreben der Oxalsäure zum Sauerstoff nicht stärker ist als das des Stickstoffs; aber setzt man sehr wenig Manganchlorür hinzu, so verwandelt sich die Oxalsäure sehr rasch in Kohlensäure und die Salpetersäure in Stickoxyd, weil das Vereinigungsbestreben des Mangans zum Sauerstoff der Oxalsäure zu Hilfe kommt und das Vereinigungsbestreben des Stickoxyds zum Sauerstoff überwindet, wiewohl das Mangan selbst keinen Teil davon aufnimmt. Dieser Beweis, welcher sein Hauptbeweis zu sein scheint, ist so zu verstehen, daß weder schwefelsaures noch salpetersaures Manganoxydul dieselbe Wirkung ausübt; aber dagegen haben Chlorammonium, Kochsalz und Salzsäure dieselbe Wirkung wie Manganchlorür aus leicht begreiflichen Ursachen, was aber keineswegs zu der Klasse von Phänomenen gehört, die wir katalytische nennen.“

Trotz dieser Kritik brachte das Jahr 1847 eine Neuauflage der Anschauung, nach welcher sich irgendeine Substanz gleichsam parasitisch die Affinität einer anderen — der katalysierenden — zunutze machen würde. Es war Playfair²⁾, der die Ansicht vertrat, daß die „*katalytische Kraft*“ mit der gewöhnlichen *chemischen Affinität* identisch sei, und daß sich die Affinität des Katalysators zu der Affinität des betreffenden Körpers hinzuaddiere. Durch diese Summationswirkung sollten dann Zersetzungen hervorgerufen werden,

¹⁾ Berzelius, loc. cit.; vgl. ferner W. Weber, Elektrodynamische Maßbestimmungen, Abhandl. d. Kgl. sächs. Ges. d. Wiss. 1846, 376.

²⁾ Playfair, Jahresber. d. Chem. 1847, 325.

welche die fragliche Substanz für sich nicht hätte bewerkstelligen können und noch weniger der Katalysator allein, da dessen Affinität nach Playfair unter Umständen wirken sollte, unter denen sie allein nicht befriedigt werden könne¹⁾.

Die erwähnte Anschauungsweise entsprach so ganz dem hypothesendurstigen Geschmack eines großen Teils der chemischen Welt zu jener Zeit und auch später, daß man sich über die große Lebensfähigkeit derselben nicht zu wundern braucht.

Wie schon gesagt, begegnen wir dieser Vorstellung in Bunsens Erklärungsversuch der Katalyse, und mit Bunsens Ansichten geht diese Saat in einer Anzahl anderer Köpfe auf. Wir finden derartige Ansichten bei Kekulé²⁾, bei Naumann³⁾, bei Lothar Meyer⁴⁾ und bei Hüfner⁵⁾.

Die Wirkung des Platins sowohl als der ungeformten Fermente führt der letztgenannte z. B. auf die gewöhnliche chemische Verwandtschaft zurück und unterstellt die Eigentümlichkeiten der katalytischen Phänomene den gleichen Gesetzen, denen alle chemischen Prozesse unterliegen, was er folgendermaßen ausdrückt:

¹⁾ Playfair illustriert das Verhalten eines Katalysators an folgendem Beispiel: Die Salpetersäure wirkt nicht oxydierend auf einen Körper A, da dessen Affinität zum Sauerstoff nicht hinreicht, um die Salpetersäure zu spalten. Nun fügt man einen Körper B (den Katalysator) zu, der ebenfalls Affinität zum Sauerstoff besitzt, aber noch weniger als A; er vermöchte also für sich allein die Salpetersäure auch nicht zu zersetzen. Wenn jedoch A und B zusammengebracht werden, so addieren sich die gleichgerichteten Affinitäten der beiden Körper gegenüber Sauerstoff, und die Affinitätssumme bewirkt eine Zersetzung der Salpetersäure. Der hierdurch in Freiheit gesetzte Sauerstoff wird nun sofort von der Substanz mit Beschlag belegt, die die größere Affinität zu ihm besitzt, das ist aber der Körper A. Der Körper B, der den Katalysator repräsentiert, bleibt dagegen unverändert, und man gewinnt den Eindruck, als ob er nur durch Kontakt gewirkt habe, obschon seine gewöhnliche chemische Affinität die Vereinigung des Körpers A mit Sauerstoff, resp. die dieser Vereinigung vorhergehende Spaltung der Salpetersäure, erst möglich gemacht hat.

²⁾ Kekulé, Lehrb. d. org. Chem. 1 (1861) 142.

³⁾ Naumann, Grundriß der Thermochemie, 1869, S. 117 ff.

⁴⁾ Lothar Meyer, Die modernen Theorien der Chemie und ihre Bedeutung für die chemische Statik, 2. Aufl., S. 273 ff.

⁵⁾ Hüfner, Zur Lehre von den „katalytischen Wirkungen“, Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 10 (1874) 385, 2. Abteilung: Ueber die Mechanik der katalytischen Vorgänge; Derselbe, Das gleiche, Ebenda 10 (1874) 148; Derselbe, Untersuchung über „ungeformte Fermente“ und ihre Wirkungen, Ebenda 5 (1872) 372, 10 (1874) 1, 11 (1875) 48; Marckwort u. Hüfner, Das gleiche, Ebenda 11 (1875) 194.

„Es bedarf nur der ubrigens mit unserer gewöhnlichen mechanischen Vorstellung durchaus übereinstimmenden Annahme, daß, wenn ein einzelnes Atom sich in chemisch wirksamer Nähe einer Anzahl anderer Atome befindet, mögen diese anderen irgendwelche Qualität besitzen, jedes einzelne von allen übrigen gleichzeitig, wenn auch vielleicht ungleich stark angezogen werde, und daß es umgekehrt auch auf alle anderen gleichzeitig anziehend wirke.“

So stellt sich Hüfner vor, daß sich in einem Wasserstoffperoxydmolekül alle Atome anziehen. Wenn dasselbe jedoch in die Wirkungssphäre eines „Aggregats von Platinatomen“ kommt, so unterliegen die Komponenten des Wasserstoffperoxydmoleküls dem anziehenden Einfluß jener Atome, aber in ungleicher Weise. Nach der Berzelius'schen Spannungsreihe schließt nämlich Hüfner, daß die Anziehung auf den Sauerstoff größer sein müsse als auf den Wasserstoff, wodurch die Sauerstoffatome aus dem Peroxydmolekül herausgerissen würden und Wasser zurückbleibe. Ueber die Schwierigkeit, daß sich der vermöge seiner großen Verwandtschaft zum Platin losgerissene Sauerstoff nun mit diesem verbinden müßte, hilft sich Hüfner ganz einfach mit einem eleganten Gedankensprung hinweg, indem er voraussetzt, daß sich die in Freiheit gesetzten Sauerstoffatome nun doch „lieber“ miteinander verbinden, und noch eleganter als bei der Wasserstoffperoxydkatalyse wird unter anderem die weitere Schwierigkeit übersprungen, warum denn das Platin bei der Knallgaskatalyse die Sauerstoffmoleküle zu spalten und damit zur Reaktion mit den Wasserstoffatomen zu veranlassen vermag, während sich im vorerwähnten Fall gerade die Verbindung der Sauerstoffatome in Gegenwart des Platins abspielte. Mit bewundernswürdiger Anpassungsfähigkeit werden die Pfaunderschen Vorstellungen¹⁾ herangezogen, wonach bei gleicher Tendenz zur Bildung und zur Zersetzung sich doch der Vorgang in einer Richtung vollziehen kann, wenn die Produkte dieser Umsetzung sehr rasch aus dem „Aktionsgebiet“ entfernt werden. Hüfner weist dementsprechend auf die Verhinderung der Rückbildung von zersetzten Molekülarten durch das Auftreten von gasförmigen oder unlöslichen Umsetzungsprodukten hin, und endlich hat er noch den neuen und bequemen Begriff der Moleküldehnung der Katalyse dienstbar gemacht²⁾.

¹⁾ Pfaundler, Beiträge zur chemischen Statik, Pogg. Ann. 131 (1867) 30; Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 10 (1874) 37

²⁾ Hüfner schreibt: „Das Charakteristische für durch katalytische Kräfte unterstützte Zersetzungen und Umsetzungen ist einzig darin zu finden, daß die chemische Anziehung, welche von bestimmten Atomen oder Atomgruppen auf den Katalysator gelbt wird, nur zu einer Dehnung der Mole-

Der Erklärungsversuch der Katalysatorwirkung durch die Annahme einer intramolekularen Umlagerung („Allotropisierung“, „Formänderung“).

An Hüfners Begriff der „Moleküldehnung“ knüpft eine Hypothese an, die erst vor 8 Jahren von Raschig¹⁾ aufgestellt worden ist, welcher das Wesentliche der katalytischen Wirkung in einer „Formänderung“ der Moleküle erblickt. Im Gegensatz zu Hüfner versteht jedoch Raschig darunter nicht bloß Deformationen des Moleküls, hervorgebracht durch die ungleich starke Anziehung der Katalysatoratome auf die Atome des betreffenden Körpers, sondern ganz allgemein jede Veränderung, welche die Moleküle einer Substanz, gleichviel welcher Art der Einfluß des Katalysators sei, erleiden. Es fallen unter diesen Begriff daher z. B. jene Erscheinungen, wo die Reaktionsbeschleunigung die Folge einer durch den Katalysator bedingten Spaltung der Moleküle in die reaktionsfähigeren Atome ist.

Es ist wohl nicht zum wenigsten die unglücklich gewählte Bezeichnung „Formänderung“ gewesen, die in dem modernen Chemiker ein Chaos von mechanistischen Vorstellungen heraufbeschworen hat, und den unangenehmen Erinnerungen hieran ist es wohl teilweise zuzuschreiben, daß ein Punkt der Raschigschen Ansichten im allgemeinen übersehen wurde, der sicherlich für verschiedene Katalysen von Bedeutung ist; es ist der Gedanke, daß der Katalysator den in Frage kommenden Stoff in eine Art tautomeren Körper überführt, der einer leichteren Umsetzung fähig ist.

Es ist jedoch diese Vorstellung nicht neu. Früher schon ist sie von Arrhenius²⁾ herangezogen worden, welcher die Annahme machte, daß der Rohrzucker bei seiner Inversion erst in den sog. „aktiven“ Rohrzucker umgewandelt werde³⁾, welcher dann der rascheren Spaltung

fähig, nicht aber zu einer völligen Zerreißung desselben hinreicht. Damit wäre dann auch die Lösung des Rätsels gegeben, welches in dem allen katalytisch wirkenden Körpern beigelegten Prädikate der unerschöpflichen Wirksamkeit enthalten liegt.

¹⁾ Raschig, Gedanken über Katalyse. Vortrag, gehalten auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker zu Nürnberg am 7. Juni 1906, Zeitschr. f. angew. Chem. 19 (1906) 1748; Kritik darüber Bredig, Ebenda 19 (1906) 1985; Luthe, Ebenda 19 (1906) 2049, Raschig, Ueber Katalyse, Entgegnung an die Herren Bredig und Luthe, Ebenda 19 (1906) 2083.

²⁾ Arrhenius, Ueber die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Inversion von Rohrzucker durch Säuren, Zeitschr. f. physik. Chem. 4 (1889) 226.

³⁾ Intramolekulare Umlagerungen sind aller Wahrscheinlichkeit nach bei

unterliegt¹⁾. Und mehr als 30 Jahre vor Arrhenius hat der große Schönbein²⁾ viele katalytische Erscheinungen darauf zurückgeführt, daß bei Berührung mit bestimmten Körpern ein Element, frei oder gebunden, in einen allotropen Zustand übergehe, in welchem es mit anderer Verwandtschaftskraft ausgestattet sei.

Daß infolge einer intramolekularen Umlagerung Substanzen von größerer Reaktionsfähigkeit erzeugt werden können, dafür liefert die organische Chemie auf Schritt und Tritt die schönsten Beispiele, ist doch das Gelingen der wichtigsten organischen Synthesen und Spaltungen an eine durch Säuren oder Basen bewirkte vorherige Umlagerung geknüpft. Man denke nur z. B. an die vielen, auf „Aldolkondensation“ beruhenden, unter dem Einfluß von Salzsäure stattfindenden Reaktionen und an die grundlegenden Untersuchungen von Lobry de Bruyn und Alberda van Eckenstein³⁾, welche die Umlagerung der Glukose, Mannose und Fruktose (Glukose \rightleftharpoons Fruktose \rightleftharpoons Mannose) ineinander unter dem Einfluß von Hydroxylionen feststellten. Auch hat Schönbeins geniale Idee, daß bei der Gärung das Ferment auf den Zucker allotropisierend einwirke⁴⁾, eine experimentelle Grundlage durch den Nachweis erhalten, daß der Zersetzung der Glukose eine Umlagerung in die reaktionsfähigere Fruktose, resp. deren Enolform, vorausgeht⁵⁾.

Nicht ganz sicher ist dagegen, ob bei dem von Raschig (loc. cit.) zur Stütze seiner Ansicht der molekularen „Formveränderung“ angeführten interessanten Beispiel aus der anorganischen Chemie eine solche Tautomerisierung vorliegt. Raschig stellte nämlich die für die Titration der schwefligen Säure mit Jod wichtige Tatsache fest, daß während der Neutralisation des Natriumbisulfits durch Natronlauge eine weit größere Menge in Sulfat übergeführt wird, als dem der Rohrzuckerinversion von Bedeutung. Vgl. darüber J. Meyer, Zur Theorie der Rohrzuckerinversion, Zeitschr. f. physik. Chem. 62 (1908) 59.

¹⁾ Für die Entstehung des aktiven Rohrzuckers aus dem gewöhnlichen zieht jedoch Arrhenius außer einer Umlagerung der Atome auch die Möglichkeit einer Wasseraufnahme in Betracht.

²⁾ Schönbein, Jahresber. d. Chem. 1855, 267, 1857, 62, Ann. d. Physik [2] 100 (1857) 1; Phil. Mag. [4] 13 (1857) 248, 440.

³⁾ Lobry de Bruyn u. Alberda van Eckenstein, Rec. trav. chim. Pays-Bas 14 (1895) 158, 208, 16 (1897) 262; Ber. d. chem. Ges. 28 (1895) 8078.

⁴⁾ Schönbein, loc. cit.

⁵⁾ Wohl, Ber. d. chem. Ges. 33 (1900) 3098; vgl. ferner Schade, Ueber die Vergärung des Zuckers ohne Enzyme, Zeitschr. f. physik. Chem. 57 (1907) 1; Buchner u. Meissenheimer, Ber. d. chem. Ges. 37 (1904) 422; siehe darüber das folgende Kapitel S. 202.

Uebergang in das viel leichter oxydable normale Natriumsulfit entspricht¹⁾ Es ist sehr wohl möglich, daß hier die Hydroxylionen, im Moment, wo sie in die zu neutralisierende Lösung gelangen, eine Umlagerung des Sulfitrestes in eine leichter oxydable Form veranlassen²⁾, und ebenso ließe sich vielleicht die leichtere Oxydationsfähigkeit des neutralen Sulfits auf eine gleiche (durch die Wirkung hydrolytisch aus diesem Körper selbst abgespaltener Natronlauge, resp. Hydroxylionen, veranlaßte) Tautomerisierung zurückführen. Zu einer solchen Annahme könnte ja das Vorhandensein zweier Formen der schwefligen Säure, einer symmetrischen und einer unsymmetrischen, nur einladen, und genau so wie bei der Sulfitoxydation ließen sich vielleicht viele andere durch Hydroxylgegenwart beschleunigte Oxydationen auf die Bildung von reaktionsfähigen Umlagerungsprodukten zurückführen. Immerhin könnte jedoch die Natronlauge hier wie dort auch in anderer Weise ihre katalytische Fähigkeit betätigen. Wie die Hydroxylionen scheinen die Wasserstoffionen umlagernd auf den Sulfitrest einzuwirken, da Raschig bei dem umgekehrten Prozeß der Ueberführung des neutralen Sulfits in das saure mittels Salzsäure die nämliche Steigerung der Oxydationsfähigkeit konstatierte. Dies könnte befremden, wenn nicht auch viele andere Reaktionen bekannt wären, bei welchen Wasserstoffionen, sowohl als auch Hydroxylionen eine Beschleunigung hervorrufen; dies ist z. B. der Fall bei der Rohrzuckerinversion, bei der Acetamidreaktion, bei manchen Kondensationen und Oxydationen, sowie insbesondere bei Umlagerungen.

Für einen ganz speziellen Fall von „*Kontaktwirkung*“, wo man jedoch im Zweifel sein kann, ob derselbe den echten Katalysen zuzählen ist oder nicht³⁾, hat van't Hoff⁴⁾ im Jahre 1884 eine der Raschigschen Hypothese der „*Formänderung*“ der Moleküle und der Hufnerschen Vorstellung der „*molekularen Dehnung*“ ganz ähnliche Ansicht ausgesprochen, indem er den beschleunigenden oder den verzögernden Einfluß des Lösungsmittels mit einer kleinen Veränderung in der relativen Lage der Atome in Zusammenhang bringt, welche das Medium in den betreffenden gelösten Molekülen hervorruft und dadurch die Reaktionsfähigkeit desselben stark modifiziert.

¹⁾ Zeitschr. f. angew. Chem. 17 (1904) 580, 1407.

²⁾ Siehe hierüber auch das Kapitel: Den katalytischen verwandte Erscheinungen, S. 298, 299, 300

³⁾ Ebenda S. 306 und im Kapitel: Physikalische Faktoren in der Katalyse (Einfluß des Mediums), S. 879, Fußnote 8.

⁴⁾ van't Hoff, Studien über chemische Dynamik, Amsterdam 1884.

Die Erklärung der Katalysatorwirkung durch Vermehrung der Ionen der reagierenden Stoffe.

Die Wegscheidersche Theorie einer direkten Massenwirkung des Katalysators hatte uns auf die Bunsen-Hüfnerschen Vorstellungen einer katalytischen „*Massenwirkung*“ zurückgeführt und von diesen auf eine Anzahl anderer mehr oder weniger eng, bewußt oder unbewußt, mit jenen verknüpfter Hypothesen.

Es bleiben nun nur noch jene Theorien übrig, welche eine indirekte Massenwirkung des Katalysators annehmen, in dem Sinne, daß derselbe die Komponenten vermehrt, welche nach der Reaktionsgleichung an dem chemischen Prozeß beteiligt sind. Dies ist dann möglich, wenn die in Frage kommenden Substanzen in einem reaktionsfähigen und einem inaktiven Zustand in einer Lösung vorhanden sind. Die Wirksamkeit des Katalysators würde dann darin bestehen, daß er die aktivierende Zustandsänderung hervorbringt und so die Menge der tatsächlich in die Reaktion eingehenden Körper vergrößert

Eine solche Aktivierung von allgemeinsten Verbreitung tritt uns nun in dem Uebergang eines Stoffes in den Ionenzustand entgegen¹⁾; denn Ionenreaktionen sind es ja, welche die meisten chemischen Umsetzungen beherrschen²⁾. Die Entwicklung der Anschauungen über eine indirekte Massenwirkung des Katalysators hängt daher eng mit der elektrolytischen Dissoziationstheorie zusammen, aus deren Voraussetzungen sie herausgewachsen sind.

Jedoch schon vorher finden sich hierhergehörige Hypothesen, welche den allernachsten dieser Art würdig an die Seite zu stellen sind. So hat Hüfner³⁾ angenommen, daß die Wirksamkeit des Ferments⁴⁾ bei der Verzuckerung der Stärke und anderer mit Wasserzersetzung verbundener Prozesse darin bestehe, daß das Ferment „eine bestimmte Dissoziation der Wassermoleküle“, und zwar in „H und OH befördere“. Im Lichte der modernen Auffassung dieser Vorgänge würde

¹⁾ Die Ansicht, daß katalytische Wirkungen darauf beruhen könnten, daß der Katalysator Ionen bei anderen Substanzen erzeugt, wodurch diese reaktionsfähiger werden, ist von Löb, Zeitschr. f. Elektrochem. 3 (1896) 42, sowie unabhängig von Löb später von Kullgren, Bihang t. Vet. Akad. Handl. Stockholm [2] 24 (1898) Nr. 3; Zeitschr. f. physik. Chem. 37 (1901) 618, ausgesprochen worden.

²⁾ Es ist wohl gerade ihr enorm rascher Verlauf, welcher den Ionenreaktionen ihr Uebergewicht sichert

³⁾ Hüfner, Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 5 (1872) 372.

⁴⁾ Fermente nennt Hüfner mit katalytischen Kräften begabte Körper.

dies aber nichts anderes heißen als eine Vermehrung der Konzentration der aktiven, in die Reaktionsgleichung der Stärkezersetzung eingehenden Ionen H und OH.

Ja lange vor Hufner schon hatte Traube¹⁾ die Ansicht ausgesprochen, daß die Fermente eine Wasseraufnahme in der Weise bewirken, daß sie gemeinsam mit einem Komplex des Substrates das Wasser zersetzen, worauf dieser Komplex sich den Wasserstoff, das Ferment dagegen den Sauerstoff aneignet, um ihn sogleich auf einen anderen Komplex des Substrates zu übertragen.

In den späteren Theorien, die sich meist auf die Inversion des Rohrzuckers und auf die Methylacetatkatalyse beziehen, tritt der Gedanke an eine Wasserdissoziation nicht mehr so sehr in den Vordergrund gegenüber einer dem Rohrzucker und dem Estermolekül zugeschriebenen Ionenspaltung, ohne daß jedoch Einstimmigkeit über die Art der beteiligten Rohrzucker- oder Esterionen herrscht. Zengelis²⁾ schreibt dem Ester eine sehr geringe Dissoziation zu und nimmt an, daß das Gleichgewicht der beteiligten Ionen, CH_3 , COO , C_2H_5 , H und OH, dadurch gestört werde, daß sich der noch weniger dissoziierte Alkohol bilden könne. Der Einfluß der Säuren würde nun darin bestehen, daß die Zahl der Hydroxyionen herabgedrückt wird, wodurch undissoziierter Alkohol und dissoziierte Essigsäure entstehen sollen.

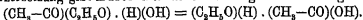
Von dieser etwas merkwürdigen Hypothese unabhängig, hat dann Euler einige Jahre später den Gedanken einer Vermehrung der Konzentration der wirksamen Ionen durch den Katalysator³⁾ in

¹⁾ Traube, Theorie der Fermentwirkungen, Berlin 1858; Fehlings Handwörterbuch 3, 220.

²⁾ Zengelis, Ueber die chemische Verwandtschaft, Athen 1896 (griechisch erschienen), Ber. d. chem. Ges. 34 (1901) 198.

³⁾ In seinen Arbeiten: Ueber Katalyse [8], Zur Theorie der Kontaktwirkung, Oefvers. K. Vetensk. Föb. 57 (1900) 267; Zur Theorie der chemischen Katalyse, Ber. d. chem. Ges. 34 (1901) 198, (1903) 353; Archiv f. Chem. [1] (1905) 527, dehnt Euler seine zuerst für die Beschleunigung der Esterzersetzung und der Rohrzuckerinversion durch Wasserstoffionen ausgesprochene Ansicht der Vermehrung der reagierenden Molekülarten durch den Katalysator auch auf andere Kontaktwirkungen aus, so auf den Einfluß des Platinmohrs, der kolloidalen Körper, der Gefäßwände und ganz allgemein derjenigen festen Körper, welche die reagierenden Stoffe zu adsorbieren vermögen. Siehe ferner Wegscheiders Annahme einer Ionenreaktion zur Erklärung der Zersetzungserscheinungen des Anmoniumnitrits, Zeitschr. f. physik. Chem. 36 (1901) 543, und Kremann, Chem.-Ztg. 29 (1905) 1042, Verhandl. d. Ges. d. Naturforscher u. Aerzte, Baden 77 (1905) 2. Siehe auch Kremanns Abhandlung: Ueber zwei Fälle von Katalysen, die sich der Eulerschen Theorie unterordnen, Zeitschr. f. Elektrochem. 11 (1905) 767.

einer Anzahl Arbeiten¹⁾ eingehend behandelt, ohne sich jedoch in den Details auf eine bestimmt gefaßte Anschauung festzulegen. Die Esterzersetzung gibt Euler z. B. durch die folgende Gleichung wieder:



Die Zersetzungsgeschwindigkeit des Esters $-\frac{dE}{dt}$ wäre proportional der Differenz der Ionenprodukte der linken und der rechten Seite.

In einer anderen Arbeit nimmt dagegen Euler eine, wenn auch nur spurenweise, Spaltung des Esters in die beiden Ionen $\text{CH}_3-\text{COO}'$ und $\text{C}_2\text{H}_5'$ an, welche dann mit den Wasserstoffionen des Wassers reagieren. Fügt man Säuren hinzu, so werden die Wasserstoffionen stark vermehrt und die Reaktionsgeschwindigkeit würde dadurch erheblich gesteigert. In einer späteren Abhandlung findet sich ein etwas anderer Erklärungsmodus der Esterkatalyse mittels Salzsäure, wie aus dem Satz hervorgeht: „Es kommen in die Lösung . . . H-Ionen, Cl-Ionen, nicht dissoziierte Salzsäure und gewisse Mengen Acetylchlorid und Aethylchlorid.“

Endlich spricht Euler wiederum an einem anderen Orte die Ansicht aus, daß der Ester auf zweierlei Weise dissoziiert sei, und bei der Rohrzuckerinversion zieht Euler ebenfalls zweierlei Ionenspaltungen in Betracht²⁾

Einleuchtender als diese wechselnden Vorstellungen über die (den Organiker besonders) doch wohl etwas problematisch anmutende Hypothese einer Ionisierung des Rohrzucker- oder Estermoleküls erscheint eine Ansicht Eulers, welche er in seiner Arbeit Katalyse durch Neutralsalze³⁾ ausgesprochen hat. Die Wirkung derselben führt er darauf zurück, daß sie die Menge der in jedem Augenblick vorhandenen Wasserstoff- und Hydroxylionen vermehren, und daß die Ionen des Neutralsalzes als Ubertäger der H- und OH-Ionen fungieren.

¹⁾ Loc. cit. Siehe Fußnoten über Esterkatalyse und Rohrzuckerinversion S. 95—98. Siehe Kritik der Eulerschen Theorie, Wegscheider, Kullgren, Ebenda, u. E. O. v. Lippmann, Ber. d. chem. Ges. 33 (1900) 8560.

²⁾ Der Rohrzucker kann nach Euler wie ein Salz gespalten werden, in ein Lävulose- und ein Dextroseion, oder es kann der Rohrzucker als Base in das Kation $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{O}_{11}'$ und das OH' zerfallen, resp. bei Gegenwart einer Säure, z. B. Salzsäure, in $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{O}_{10}'$ und Cl' . Mit letzterer Annahme ist nicht ganz leicht in Einklang zu bringen, daß Euler an einer anderen Stelle den Rohrzucker gerade umgekehrt als schwache Säure fungieren läßt, da man die Vorstellung, es im Rohrzucker mit einem amphoteren Elektrolyten zu tun zu haben, nicht so ohne weiteres akzeptieren wird.

³⁾ Euler, loc. cit. S. 96.

Die Ursache der vermehrten Wasserdissoziation sieht Euler in dem hohen Druck, unter welchem das die elektrisch geladenen Ionen direkt umgebende Wasser stehen würde. Daneben zieht er jedoch auch hier eine vermehrte Ionenspaltung des Rohrzuckers oder Esters in Betracht, hervorgerufen durch die Steigerung, welche die dissoziierende Kraft des Lösungsmittels durch die Auflösung des Salzes erfährt.

Daß eine solche Steigerung stattfinden müsse, ist von Euler¹⁾ gezeigt worden, nachdem vorher Smale²⁾ auf das Wachsen der Dielektrizitätskonstante der Salzlösungen mit der Salzkonzentration hingewiesen und Speranski³⁾ durch Kochsalzzusatz eine Verdopplung der Reaktionsgeschwindigkeit bei schwachen Säuren und durch Natriumsulfat eine Verzögerung erzielt hatte. Auch war schon im Jahre 1862 von Löwenthal und Lenssen⁴⁾ gefunden worden, daß mit steigender Menge des Neutralsalzes die Intensität der freien Säure zunimmt, und daß die Größe der Einwirkung sowohl von der Base wie von der Säure des Neutralsalzes abhängt.

Durch Spohr⁵⁾, Trey⁶⁾ und Arrhenius⁷⁾ sind die Untersuchungen der Neutralsalzwirkung fortgesetzt worden. In das gleiche Jahr wie Eulers Untersuchung¹⁾ fällt eine Abhandlung von Arrhenius⁸⁾, welcher auf katalytischem Wege die Zunahme der Stärke der

¹⁾ Euler, Zusammenhang zwischen der dissoziierenden Kraft der Dielektrizitätskonstanten und der molekularen Beschaffenheit von Flüssigkeiten, Zeitschr. f. physik. Chem. 28 (1899) 619. Euler versuchte durch die Erhöhung der Dielektrizitätskonstanten die Abweichungen starker Elektrolyte vom Ostwaldschen Verdünnungsgesetz zu erklären.

²⁾ Smale, Die Dielektrizitätskonstante der Salzlösungen, Ann. d. Physik 60 (1897) 625.

³⁾ Speranski, Ueber die Geschwindigkeit der Zuckerinversion unter dem Einfluß von Essigsäure und Milchsäure bei Gegenwart von Kochsalz, loc. cit. Fußnote 1, S. 97.

⁴⁾ Löwenthal u. Lenssen, Resultate über den Einfluß der Neutralsalze bei der Rohrzuckerinversion, Journ. f. prakt. Chem. 85 (1862) 321, 401.

⁵⁾ Spohr, loc. cit. Fußnote 1, S. 97.

⁶⁾ Trey, loc. cit. Fußnote 2, S. 95.

⁷⁾ Arrhenius, Ueber die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Inversion von Rohrzucker durch Säuren, Zeitschr. f. physik. Chem. 4 (1889) 226.

⁸⁾ Arrhenius, Aenderung der Stärke schwacher Säuren durch Salzzusatz, Zeitschr. f. Elektrochem. 6 (1899) 10. In Arrhenius' „Vorstellung über die Art und Weise, wie die Verstärkung der Säure zustande kommt“, ist die vermehrte Dissoziation, welche die Säure durch den Salzzusatz erfährt, als einer der in Betracht kommenden Faktoren in Rechnung gezogen. Außer diesem sieht er noch die folgenden Umstände als wesentlich an: Einen Einfluß des Salzes auf den sich zersetzenden Körper und die Bildung von neuen Elektrolyten durch doppelte Um-

Essigsäure bei Salzzusatz mißt, und neuerdings ist von Szyzskowski¹⁾ an Hand der Nuance und der Stärke des Farbenumschlages, welche die gelbe Farbe verdünnter Methylorangelösungen erleidet, je nachdem sie mit schwachen Säuren wie Kohlensäure (gelborange), mittelstarken wie Essigsäure (orange-rosa) oder starken Säuren (rosa) versetzt werden, ein weiterer experimenteller Beweis für diese Dissoziationsvergrößerung erbracht worden, und zwar handelt es sich hier um ganz enorme Steigerungen bei Säuren wie bei Basen. So repräsentiert eine Kochsalzlösung, z. B. gegenüber Kohlensäure, ein Lösungsmittel von über 100mal stärkerer Dissoziationskraft als das reine Wasser, so daß in einer gesättigten Kochsalzlösung die Kohlensäure den für starke Säuren charakteristischen Farbenumschlag des Methylorange in rosa hervorruft und eine viel größere Dissoziationskonstante besitzt als Essigsäure, während die Dissoziationskonstante der Kohlensäure in Wasser 60mal kleiner ist als die der Essigsäure.

Dieses Resultat ist nicht allein für den mit den normalen oder pathologisch veränderten tierischen Flüssigkeiten (Blut, Serum, Milch, Cerebrospinalflüssigkeit usw.) beschäftigten Analytiker von großer Bedeutung, sondern auch für den internen Mediziner und Pharmakologen.

Wie es für das Phenol schon 1897 von Scheuereilen und Beckmann²⁾ nachgewiesen werden konnte, steigt die bakterientötende Wirkung der sauren Antiseptica durch Kochsalzzusatz. Es muß also der physiologische Kochsalzgehalt der Körperflüssigkeiten eine Steigerung des Einflusses jener Agentien bewirken, und einer ebensolchen Steigerung müssen auch die Bakterientoxine usw. unterworfen sein. Andererseits besitzt der Organismus in seinem Kochsalzgehalt ein Mittel, um die Abdissoziation von Wasserstoffionen z. B. aus dem die titrimetrische Azidität bedingenden sauren Mononatriumphosphat NaH_2PO_4 zu verstärken, und dem Umstand, daß der Dissoziationsgrad mit dem Salzgehalt schwankt, ist vielleicht die analytisch bemerkenswerte Tatsache zuzuschreiben, daß die einen Experimentatoren eine Zersetzbarkeit der Karbonate durch die sauren Phosphate behaupten, während andere, vor allem Leo, eine solche Zersetzlichkeit nicht konstatieren

setzung zwischen dem Salz und der schwachen Säure, z. B.:



Arrhenius, Ueber die Aenderung der Stärke schwacher Säuren durch Salzzusatz, Zeitschr. f. physik. Chem. 31 (1899) 197.

¹⁾ Szyzskowski, Beitrag zur Kenntnis der Neutralsalzwirkung, Zeitschr. f. physik. Chem. 58 (1907) 420, 63 (1908) 421.

²⁾ Scheuereilen u. Spiro, Münch. med. Wochenschr. 44, 81, Beckmann, Zentrabl. f. Bakteriöl. u. Parasitenkunde [1] 20, 577

konnten¹⁾. Auch muß der Organismus, wenn sein Kochsalzgehalt eine pathologische Veränderung erfährt, dafür Sorge tragen, daß die dadurch bewirkte Aenderung des Dissoziationsgrades der sauren und basischen Salze kompensiert wird, da die Erhaltung der normalen Lebenstätigkeiten an eine bestimmte, wenn auch noch so minimale Konzentration der katalytisch wirksamen OH' - und H -Ionen gebunden ist²⁾.

Um auf die Neutralsalzwirkung bei der Rohrzuckerinversion zurückzukommen, so kann wohl nach den erwähnten Untersuchungen von Szyszkowski nichts plausibler sein, als daß auch hier eine durch die Salze vermehrte Dissoziation die Ursache des beschleunigenden Einflusses derselben ist.

Für diese Annahme spricht ferner der Umstand, daß die Sulfate, welche im Gegensatz zu den Chloriden eine Farbänderung der Methylorange-Kohlensäurelösung nicht bewirken, auch diejenigen Salze sind, die nach Trey³⁾ auf die Methyacetatkatalyse durch Schwefelsäure einen verlangsamenenden Einfluß ausüben. Diese Verlangsamung der Esterkatalyse, der Rohrzuckerinversion und der Birotation der Glukose durch Sulfatzusatz führt Arndt⁴⁾, indem er die Dissoziationsgrade äquivalenter wäßriger Lösungen von Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Kalilauge und Natronlauge vergleicht, darauf

¹⁾ Die Differenz in den Angaben verschiedener Autoren kann auch daher rühren, daß verschiedenartige Karbonate zur Anwendung gelangten. Meine eigenen, auf Anregung von Herrn Prof. Sahli in der Berner medizinischen Klinik angestellten dahin zielenden Versuche ergaben bei CaCO_3 ein negatives Resultat; auch nach 12 Stunden hatte der Kaliapparat an Gewicht nicht zugenommen. (Die Versuche waren angestellt worden, um im Falle eines positiven Resultates die potentielle Azidität des Serums — das maximale Basenbindungsvermögen also — durch die Kohlensäuremenge zu bestimmen, welche durch das saure Na-Phosphat der Körperflüssigkeiten aus einem schwer löslichen Karbonat entwickelt wird. Durch eine Kombination dieser Methode mit derjenigen von Salkowski [vgl. Sahli, Lehrbuch der klinischen Untersuchungsmethoden, 4. Aufl., 1905, S. 654] hatte sich dann Alkaleszenz und Azidität des Serums nebeneinander bestimmen lassen.) Leicht lösliche Karbonate und NaH_2PO_4 brausen dagegen, mit H_2O versetzt, auf.

²⁾ Findet z. B. eine starke Konzentrationsvermehrung des Kochsalzes statt, wie es häufig bei schweren Nephritiden der Fall ist, so ist zu erwarten, daß die sauren Phosphate entsprechend vermindert werden, was ich auch bei den schwersten, mit starker Wassersucht einhergehenden Nephritiden bisher bestätigt fand. Die Sera zeigten bei einer enorm vermehrten Leitfähigkeit und Gefrierpunkterniedrigung eine starke Verminderung der titrimetrischen Azidität, wie auch der titrimetrischen Alkaleszenz.

³⁾ Trey, loc. cit. Fußnote 2, S. 95

⁴⁾ Arndt, Zeitschr. f. anorg. Chem. 28 (1901) 364 (Ref. S 505)

zurück, daß in wäßriger Lösung von Kalium- und Natriumsulfat freie Hydroxylionen enthalten seien, während die Lösungen der Chloride und Nitrate Wasserstoffionen enthalten.

Es fragt sich nun: Um welchen Körper handelt es sich bei der betreffenden Dissoziationsvermehrung? Euler hat so ungefähr alle mehr oder weniger möglichen Aussichten für eine Erklärung der Neutralsalzwirkung in Betracht gezogen. Es findet sich daher bei ihm auch ein Gedanke, der es im Lichte der Tatsache der Dissoziationsvermehrung schwacher Säuren in erster Linie verdient, herangezogen zu werden. Euler¹⁾ ist nämlich der Ansicht, daß nicht nur die Esterkatalyse, sondern auch die Rohrzuckerinversion *autokatalytischer Natur* sei, indem Dextrose, Lävulose und der Rohrzucker selbst als Säure, wenn auch als äußerst schwache, fungieren. Diese schwachen Säuren wären es nun, welche durch die erhöhte Dissoziationskraft, welche das Salz dem Wasser erteilt, eine mit der Salzkonzentration zunehmende Spaltung in das katalytisch wirksame Wasserstoffion und in den Saurerest erleiden. Endlich würde auch überall da, wo nicht „Leitfähigkeitswasser“ zur Anwendung kommt, die gelöste Kohlensäure (gemäß den Versuchen von Szyzkowski) als Reaktionsbeschleuniger fungieren. Ferner könnten sekundäre Spaltungen, besonders bei höherer Temperatur, in Betracht kommen, da das Wasser die Fructose sehr leicht unter Bildung von Kohlensäure, Ameisensäure und Pyrolävulinsäure zersetzt²⁾.

Es würde sich also die „Neutralsalzwirkung“ mit aller Wahrscheinlichkeit auf eine Vermehrung der katalysierenden Wasserstoffionen zurückführen. Ueber die Art, wie jedoch diese letztere vor sich geht, können wir etwas ganz Sicheres heute noch nicht aussagen. Auch die schon von denjenigen Eulers begonnenen Untersuchungen von Kullgren³⁾, welche in den Grundzügen die nämliche Idee einer Vermehrung der aktiven Ionen verfolgen wie Euler, haben zu keiner Aufklärung der wesentlichsten Punkte geführt. Ein großes Gewicht legt Kullgren auf die Dissoziation des Wassers selbst. So führt er die Vermehrung der Inversionsgeschwindigkeit mit der Temperatur auf die Erhöhung der Dissoziationskonstante des Wassers sowohl als des Rohrzuckers zurück und ist der Ansicht, daß die Reaktion bei 100° durch die Wasser-

¹⁾ Euler, siehe z. B. Zeitschr. f. physik. Chem. 32 (1900) 348

²⁾ Siehe Raymann u. Sulc, Katalytische Hydratation durch Metalle, Zeitschr. f. physik. Chem. 21 (1896) 481.

³⁾ Kullgren, loc. cit. Fußnote auf S. 98.

stoffionen des Wassers und des Rohrzuckers eingeleitet werde. Tatsächlich ist die Annahme einer Vermehrung der Dissoziation des Wassers das nächstliegende Moment. Wir sehen daher, daß bis zum heutigen Tage die Forscher auf jene Idee Hüfners bewußt oder unbewußt zurückgreifen.

In dieser Weise erklärte Nencki¹⁾ die Wirkung der Fermente durch eine ihnen innewohnende Fähigkeit, das Wasser in H und OH zu zerlegen, und Euler schrieb dem nämlichen Umstand den Einfluß der Neutralsalzwirkung zu. Rohland²⁾, sowie Noyes und Sammet³⁾ haben bei den besprochenen und anderen hydrolytischen Reaktionen die katalytische Beschleunigung der Wasserstoff- und auch der Hydroxylionen auf eine Hydratation derselben zurückgeführt, indem sie der Meinung sind, daß das Hydratwasser reaktionsfähiger als anderes Wasser sei. Außerdem nimmt Rohland an, daß das Wasserstoffion der Säuren mit dem Hydroxyl des Wassers oder das Hydroxyl der Basen mit dem Wasserstoff des Wassers imstande sei, Wasser in dem reaktionsfähigen *statu nascendi* zu liefern und zwar in um so größerer Menge, je höher die Konzentration der Wasserstoff- oder Hydroxylionen ist. Der Begriff der erhöhten Reaktionsfähigkeit läßt sich jedoch auch hier natürlicher als mit dem undissoziierten Zustand, wie ihn Rohland⁴⁾ annimmt, mit einer vermehrten Dissoziation der in die Spaltungstücke des sich hydrolysierenden Körpers getrennt eingehenden Ionen H und OH in Einklang bringen.

Worn aber in letzter Linie die Ursache einer solchen Dissoziationsvermehrenden Wirkung der Wasserstoffionen zu erblicken ist, ob, wie Euler bei dem Einfluß der Neutralsalze annimmt, der hohe Druck eine Rolle spielt, unter welchem das die elektrisch geladenen Ionen umschließende Wasser steht, oder ob die große Wanderungsgeschwindigkeit des Wasserstoffions mit dieser Eigentümlichkeit verknüpft ist, oder welche Umstände sonst hier in Frage kommen könnten, dies entzieht sich vorläufig noch jeder Beurteilung⁵⁾. Ja

¹⁾ Nencki, Die Lehre von den fermentativen Gerinnungserscheinungen, Dorpat 1876; Fehlings Handwörterbuch 3 (1878) 220; siehe auch Wallach, Ber. d. chem. Ges. 10 (1877) 2125.

²⁾ Rohland, Ueber die Ursache der katalytischen Wirkung der Wasserstoffionen der Säuren auf hydrolytische Reaktionen, Zeitschr. f. physik. Chem. 41 (1902) 739, Ueber die Ursache der katalytischen Wirkung der Wasserstoff- und Hydroxylionen auf hydrolytische Reaktionen, Ebenda 56 (1906) 319.

³⁾ Noyes u. Sammet, Ebenda 41 (1902) 22.

⁴⁾ Rohland, Ebenda 56 (1906) 319.

⁵⁾ Man könnte im Moment versucht sein, das Wasser den übrigen ampholytischen Körpern, Die Katalyse. Die Rolle der Katalyse in der analytischen Chemie 8

so viel die Hypothese einer vermehrten Wasserdissoziation auch für sich haben mag, so ist damit noch lange nicht gesagt, daß dies auch wirklich der Modus ist, nach welchem sich Rohrzuckerinversion und Esterkatalyse vollziehen.

Im Jahr 1888 hat Ostwald in seiner grundlegenden Arbeit: „Die Einwirkung der Säuren auf Methylacetat“¹⁾ auf die alte Idee der „prädisponierenden Verwandtschaft“ zurückgegriffen, eine Idee, welche durchaus an die Vorstellung einer Summationswirkung der Affinitäten des Katalysators und der Affinitäten der an der Reaktion selbst beteiligten Substanzen erinnert. Ostwald sieht dort die Verwandtschaft zwischen Methylalkohol und Salzsäure für „prädisponierend“, den Zersetzungsprozeß bestimmend an, läßt es jedoch unentschieden, ob vermöge dieser Verwandtschaft zwischen Säure und Alkohol eine intermediäre Bildung von Chlormethyl zustande kommt, welches dann sofort mit Wasser in Salzsäure und Methylalkohol zerfallen würde²⁾, oder ob die esterzersetzende Tendenz der Säure die gleichsinnige Wirkung des Wassers steigert. Da jedoch die Esterbildung sowohl als die Esterzersetzung durch Salzsaure beschleunigt wird, so ist leicht zu ersehen, daß die Erklärung durch „prädisponierende Verwandtschaft“ an einer Halbheit krankt, die schon in früherer Zeit herausgefühlt worden war, obschon sich mit einer eigentlichen Umkehrbarkeit katalytischer Wirkungen einzig Döbereiner³⁾ und dieser nur mit negativem Erfolg beschäftigt hat. Da außerdem die Anschauung, daß die esterzersetzende Tendenz der Säure die gleichsinnige des Wassers steigert, den Gedanken nahe legen könnte, der Kata-

teren Elektrolyten gleichzustellen, und annehmen, daß es imstande sei, Hydroxylionen abzusoziazen, gerade so wie ein Eiweißkörper $H-Alb-OH$ bei Gegenwart von Wasserstoffionen als Base fungiert (indem er die Spaltung $H-Alb + OH$ erleidet) Hierdurch würden dann gleichzeitig auch die Wasserstoffionen in Freiheit gesetzt. Da jedoch Hand in Hand mit der Begünstigung der Hydroxylabspaltung eine Zurückdrängung der Abdissoziation von Wasserstoff durch die in der Lösung vorhandenen Wasserstoffionen stattfindet und diese Zurückdrängung mit einer Bindung der Hydroxylionen verknüpft ist, so sieht man, daß sich der wasserzersetzende und der wasserzueückbildende Einfluß gegenseitig aufheben, es wäre denn, daß man die heute wohl wenig Anklang findende Annahme eines „polaren“ Baues der Wassermoleküle einfühete, und selbst dann würde eine solche „Erklärung“ des Unerklärten genug übrig lassen.

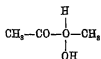
¹⁾ Ostwald, Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 28 (1888) 449.

²⁾ Diese Ansicht ist von Tafel (siehe im folgenden S. 189) auf Ostwalds Vorschlag hin experimentell geprüft und widerlegt worden.

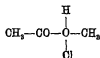
³⁾ Vgl. Historischer Teil (Döbereiners Versuche, aus den Endprodukten der alkoholischen Gärung wieder Zucker aufzubauen) S. 25.

lysator wirke dadurch, daß er die treibende Kraft der Reaktion vermehrt, einen Gedanken, dem Ostwald selbst den Boden entzogen hat, und da Ostwald im übrigen in seinen späteren Arbeiten auf die „prädisponierende Verwandtschaft“ nicht mehr zurückkommt, so wird man wohl als sicher annehmen dürfen, daß diese Anschauung von ihm in der Folge aufgegeben worden ist.

Auf die Verwandtschaft, nicht zwischen Säure und Alkohol, sondern zwischen Säure und Ester führt endlich auch die allerneueste Theorie über die Esterkatalyse, diejenige von Stieglitz¹⁾ die beschleunigende Wirkung der Säuren zurück. Stieglitz geht dabei im Sinne der Baeyerschen Anschauungen über die Vierwertigkeit des Sauerstoffs von dem Gedanken aus, daß der Ester als schwach dissoziierte Oxoniumbase

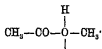


zu figurieren vermöge und als solche bei der Einwirkung einer Säure in das entsprechende Oxoniumsalz übergehe. So würde sich mit Salzsäure das Hydrochlorid



bilden.

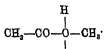
Dieses ist aber weitgehend dissoziiert in das Cl-Ion und das positive Ion



Das positive Ion ist nun viel reaktionsfähiger als der Ester, resp. als der nichtdissoziierte Anteil der freien Oxoniumbase, und die Umwandlung in dieses positive Ion geht daher jeder Esterspaltung voraus.

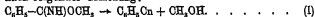
¹⁾ Stieglitz, Studien über Katalyse (I). Die Ester und Imidoesterkatalyse durch Säuren, Amer. Chem. Journ. 39 (1908) 29. Die Beziehungen der organischen Chemie zu anderen Wissenschaften, Vor. d. Sektion organic Chemistry of the international Congress of arts and science at St Louis, sept 1904, S 276. Kritik dieser Anschauungen und Entwicklung einer eigenen Theorie findet sich bei Acree, Ueber die Theorien der Katalyse, Erwiderung an Julius Stieglitz, Amer. Chem. Journ. 39 (1908) 513; siehe auch Acree u. Johnson, Ebenda 37 (1907) 410; Acree u. Nirdlinger, Ebenda 38 (1907) 489; Acree, Johnson, Brunel, Shadinger u. Nirdlinger, Ber. d. chem. Ges. 41 (1908) 3199.

Ganz dem Ideengang Eulers folgend, würde also der Einfluß der Säure auf eine Vermehrung des aktiven Ions

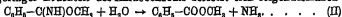


hinauslaufen, indem sich aus der schwach dissoziierten Oxoniumbase ein weitgehend dissoziiertes Salz bildet. Oxoniumbase und Oxoniumsalz würden sich also genau so verhalten wie das Ammoniumhydroxyd und seine Salze, z. B. das Chlorammonium NH_4Cl . Diese ingenöse Theorie hat Stieglitz zwar nicht an den Estern selbst, wohl aber an den Imidoestern durch eine Reihe ausgezeichneten Arbeiten von ihm und seinen Schülern¹⁾ wahrscheinlich gemacht.

Das Imidobenzoat erleidet mit Wasser fast ganz die sehr langsam verlaufende Zersetzung nach folgender Gleichung:



Nur ein sehr geringer Bruchteil des Imidobenzoats zersetzt sich folgendermaßen:



Dieser Reaktionsverlauf wird nun völlig geändert bei Zusatz einer Säure. Es verschwindet dann die Benzoesäure- und Methylalkoholbildung so gut wie völlig gegenüber den in einer bestimmten Zeit gebildeten Produkten der zweiten Reaktion. Da hier die basische Imidogruppe sich der Salzbildung bei Gegenwart einer Säure nicht entziehen kann und die Salze derartig konstituierter Basen eine stärkere Dissoziationsfähigkeit besitzen als diese letzteren, so würden sich auch hier bedeutendere Mengen des positiven Ions bilden, und gemäß seiner größeren Zersetzungsfähigkeit würde dadurch die Beschleunigung der zweiten Reaktion erklärlich, während umgekehrt durch Alkalahaddition an den amphoteren Imidoester die Konzentration der negativen Ionen vermehrt wird, welche die aktiven Massen für die Zersetzung in Nitril und Alkohol repräsentieren.

Auch Reaktionsverzögerungen durch Säuren sind untersucht worden. Der Theorie von Stieglitz entsprechend findet eine solche Verzögerung statt, wenn das positive Ion des aus der Base und der Säure gebildeten Salzes stabiler ist als die freie, undissoziierte Base. Bei der Umwandlung der Aminophenylalkylkarbonate in Oxyphenylurethane konstatierten Stieglitz und Upson²⁾ Verzögerung durch Salzsäure.

Die Theorie von Stieglitz vereinigt in glücklicher Weise die lebensfähigsten Elemente von ganz verschiedenartigen Erklärungsversuchen der Katalyse. Es findet sich in dieser Theorie die Idee einer Vermehrung der aktiven Massen, die Idee der Ueberführung einer Substanz in einen reaktionsfähigeren

¹⁾ Derby, Mc Clacken, Schlesinger, Maß, Bernard u. a.

²⁾ Upson, Amer. Chem. Journ. 31 (1904) 458.

Zustand durch den Katalysator, und dieser endlich bringt seine Wirkung dadurch hervor, daß er mit der betreffenden Substanz in intermediäre Reaktion tritt.

Die Theorie der Zwischenreaktionen.

Mit der Annahme einer intermediären Reaktion zwischen Katalysator und Reagens stoßen wir auf den wichtigsten und der größten Anwendbarkeit fähigen Erklärungsversuch der Katalyse, es ist die Theorie der Zwischenreaktionen¹⁾.

Abgesehen von der schon erwähnten Arbeit der Mrs. Fulhame wurde im Jahre 1806 dieser Gedanke von Clément und Desormes²⁾ herangezogen, um die Wirkung des Nitrates auf die Oxydation der schwefligen Säure zu erklären, und seitdem ist diese in manchen Fällen sehr brauchbare Theorie nicht mehr aus der Literatur verschwunden und hat auf ganz heterogene Reaktionen Anwendung gefunden, wie z. B. auf die Schwefelsäuredarstellung nach dem Bleikammerfahren, die Aetherbildung aus Alkohol und Schwefelsäure unter Zwischenbildung von Aethylschwefelsäure (Schwefelweinsäure nach Williamson)³⁾, die Beschleunigung der Jodionenkatalyse des

¹⁾ Literatur vgl. Engle u. Wöhler, Zeitschr. f. anorg. Chem. 29 (1902) 1; Bredig, Anorganische Fermente, S 89; vgl. auch Brunner, Zeitschr. f. physik. Chem. 52 (1905) 89, Bredig u. Haber, Zeitschr. f. angew. Chem. 18 (1908) 557; Quartaiolis, Gaz. chim. ital. 33 (1908) 497; Jungius, Zeitschr. f. physik. Chem. 49 (1904) 868; Mittasch, Ebenda 50 (1905) 618; Lobry de Bruyn u. Tijmstra, Ebenda 50 (1905) 436; Tschelinzeff, Bull. Soc. Chim. Paris 84 (1905) 788; Ber. d. chem. Ges. 37 (1904) 4584 (Grignardsche Reaktion); Salting, Chem. Zeitschr. 61, 746, Delhaitze, Ebenda 57, 769, und an anderen Orten in diesem und den späteren Kapiteln erwähnte Abhandlungen.

²⁾ Clément u. Desormes, Ann. Chim. Phys. 59 (1806) 829; siehe ferner: Bei Herren Desormes u. Clément Gedanken und Versuche über die Bildung der Schwefelsäure durch Verbrennen des Schwefels mit Salpeter, kurz dargestellt von Gilbert in seinem Journ. 58 (1818) 67

³⁾ Williamson, Quarterly Journal, Oktober 1851, S. 229; Journ. f. prakt. Chem. 55 (1852) 257, welcher den Reaktionsweg, auf welchem sich die Aetherbildung vollzieht, aufgeklärt hat, sagt darüber das folgende: „... durch die Einwirkung der Schwefelweinsäure auf Alkohol erhalten wir Aether und Schwefelsäure, welche wiederum auf die Atome des Alkohols einwirkt, zuerst $\begin{smallmatrix} \text{Ae}-\text{SO}_2 \\ \text{H} \end{smallmatrix}$, und $\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{H} \end{smallmatrix} > \text{O}$, und dann $\begin{smallmatrix} \text{Ae}-\text{O} \\ \text{Ae} \end{smallmatrix}$ und $\begin{smallmatrix} \text{H}-\text{SO}_2 \\ \text{H} \end{smallmatrix}$ bildet. Demnach ist die zu Ende eines lang andauernden Aetherbildungsprozesses gebildete Schwefelweinsäure nicht mehr die zu Anfang gebildete; da sie ihr aber vollkommen gleich ist, kann sie von dieser nicht unterschieden werden.“ Vgl. auch Berthelot, Ueber die Wirkung des Monohydrats der Schwefelsäure auf die Alkohole, Compt

Wasserstoffperoxyds durch Cerosalze unter Bildung von Cerperoxyd als Zwischenprodukt¹⁾, die Jodionenkatalyse als solche²⁾ in neutraler und saurer Lösung, die Cyanionenkatalyse bei der Benzoin synthese³⁾, die Begünstigung, welche Schwefelsäure auf die Acetylierung mittels Essigsäure ausübt, indem sich intermediär Acetylschwefelsäure bildet⁴⁾,

rend. 82 (1876) 249, 293, 356, 397. Die Theorie der Zwischenreaktionen, für welche Williamson durch den Aetherbildungsprozeß einen starken Vorstoß gemacht hat, ist in ihrer Bedeutung für eben diesen Prozeß schon von Liebig, Pogg. Ann. 31 (1834) 321, erkannt worden, welcher sich darüber folgendermaßen äußert (S. 351): „Ich bin zu dem Resultate gekommen, daß, wenn auch Aether gebildet werden kann, ohne daß dazu Weinschwefelsäure erforderlich ist, letztere dennoch bei der gewöhnlichen Aetherbereitung eine sehr wichtige Rolle spielt, denn auf ihrer Bildung und Verhalten beruht einzig und allein die Ursache, daß die Schwefelsäure ihr Vermögen, Alkohol in Aether zu verwandeln, bis ins Unendliche fortbehält.“ Für eine Zwischenreaktion spricht sich ferner H. Rose, Ann. d. Physik [2] 31 (1884) 463, aus, indem er auf S. 476 seiner Abhandlung über die Theorie der Aetherbildung sich dahin äußert, daß nur der Teil des Alkohols Aether gibt, der in Schwefelweinsäure verwandelt worden ist. Die Schwefelweinsäure würde dann nach Roses Vorstellung durch Wasser bei höherer Temperatur in Aether übergehen. Dagegen hat sich Mitschelin, 2. Aufl. seines Lehrbuchs, S. 3833, Ann. d. Physik [2] 31 (1884) 279, in seiner bekannten Arbeit über die Aetherbildung ganz entschieden gegen die Annahme ausgesprochen, daß die Aetherbildung auf der Bildung der Schwefelweinsäure beruhe, wobei er den heute fremdartig anmutenden Beweisgrund anführt, daß Liebig und Wöhler, Ann. d. Physik 22 (1831) 486, und Magnus, Ebenda 27 (1833) 367, gezeigt haben, daß sie aus Schwefelsäure und Alkohol besteht; siehe über Aether auch Berzelius, Ann. Chem. 6 (1833) 173; aus einem Brief an J. L. Liebig, Ann. d. Physik [2] 28 (1833) 617, und historische Einleitung.

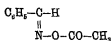
¹⁾ Baur, Zeitschr. f. anorg. Chem. 30 (1902) 250.

²⁾ Noyes u. Scott, Zeitschr. f. physik. Chem. 18 (1895) 118, 19 (1896) 602; Magnanini, Gaz. chim. ital. 20 (1890/91) 320; Brode, Zeitschr. f. physik. Chem. 37 (1901) 263, 49 (1904) 208; Bredig u. Walton, Ebenda 47 (1904) 185, Zeitschr. f. Elektrochem. 9 (1903) 114.

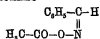
³⁾ Bredig u. Stern, Zeitschr. f. physik. Chem. 50 (1905) 518; Zeitschr. f. Elektrochem. 10 (1904) 582.

⁴⁾ Die von Franchimont, Compt. rend. 89 (1879) 711; Ber. d. chem. Ges. 12 (1879) 1941, gefundene Begünstigung, die minimale Schwefelsäuremengen auf den Acetylierungsprozeß ausübten, wurde von ihm mit der Bildung einer Sulfocessigsäure, welche er nachwies, in Zusammenhang gebracht, und zwar nahm er an, daß sich intermediär erst Acetylschwefelsäure bilde [Compt. rend. 92 (1881) 1054]. Auch Skraup, Monatsh. f. Chem. 19 (1898) 458, und Thiele, Ann. Chem. 311 (1900) 341, hielten die Acetylschwefelsäure als das Zwischenprodukt, und vor einigen Jahren ist diese Ansicht von Stille, Die Rolle der Schwefelsäure bei der Acetylierung mit Essigsäureanhydrid, Ber. d. chem. Ges. 38, (1905) 1241, experimentell bestätigt worden. Die Acetylschwefelsäure vermag dann ihre Acetylgruppe gegen Wasserstoff umzutauschen, wobei sie Schwefelsäure zurückbildet.

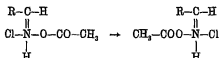
die Darstellung der Ameisensäure aus Oxalsäure mit Hilfe des monatelang dabei mit gleichem Erfolg fungierenden entwässerten Glycerins unter Zwischenbildung von Monoformin oder Diformin¹⁾, die Umlagerung der Synaloximacetate



in die Acetate der Antialdoxime



unter dem Einfluß absolut alkoholischer Salzsäure, welche nach Ley²⁾ unter intermediärer Bildung des die Drehung begünstigenden Chlorhydrates:



erfolgt, aus welchem dann unter Salzsäureabspaltung das Acetat des Antialdoxims hervorgeht. Bei der analogen Umlagerung der Malein- in Fumarsäure durch Chlorwasserstoff hat auch Skraup³⁾ die Ansicht ausgesprochen, daß die Bildung eines Halogenwasserstoffadditionsproduktes mit der katalytischen Wirkung dieser Säure auf die Umlagerung Hand in Hand gehe. Seine Voraussetzungen⁴⁾ sind jedoch durchaus verschieden von denjenigen von Ley.

Vor allem war es der Gedanke der abwechselnden Oxydationen und Reduktionen, der in der Folge immer und immer wieder auftaucht. Wie Clément und Desormes⁵⁾ sich vorstellten,

¹⁾ Nach Lorin, Compt. rend. 82 (1876) 629, 750, Bull. Soc. Chim. [Nouv. Ser.] 22 (1874) 52, 24 (1875) 436, 37 (1882) 104, Compt. rend. 92 (1881) 1420, 93 (1881) 1143, 100 (1885) 282, hängt es von den Versuchsbedingungen ab, ob sich bei dieser Reaktion intermediär Monoformin oder Diformin oder ein Gemisch von beiden bildet. Nur das Diformin soll nach den Untersuchungen von van Romburgh, Compt. rend. 93 (1881) 847; Maandbl. v. Naturw. 11, 8, als Zwischenprodukt fungieren, indem es durch Wasser in Glycerin und Ameisensäure zerfällt wird.

²⁾ Ley, Zeitschr. f. physik. Chem. 18 (1895) 876

³⁾ Skraup, Monatsh. f. Chem. 11 (1890) 323, 12 (1891) 110; vgl. auch Wislicenus, Abhandl. d. Kgl. sächsischen Akad., 1887

⁴⁾ Vgl. das Kapitel: Den katalytischen verwandte Erscheinungen, S. 298

⁵⁾ Clément u. Desormes, loc. cit. S. 117, Fußnote 2. Desormes hat seine Theorie durch Experimente gestützt. Er brachte in einem durchsichtigen Gefäß Luft, schweflige Säure und wenig „Salpetergas“ zusammen und beobachtete dann genau den Vorgang, den er folgendermaßen beschreibt:

daß das „Salpetergas“ (NO) der atmosphärischen Luft den Sauerstoff entreiße, um ihn der *schwefligen Säure* in einem derselben „*zusagen-*

„Man sieht das Salpetergas sich rsten und in dem ganzen Raum sich verbreiten und daraufhin einen weißen Dunst wolkenartig sich durch den Ballon wölzen und sich an den Wänden in glänzenden, sternförmigen Kristallen aufsetzen, bis auf diesen dichten Wirbel von Schwefelsäure völlige Klarheit folgt. Wenn man nun in diesem Augenblick ein wenig Wasser zusetzt, so schmelzen die Säurekristalle unter viel Wärmeentbindung, das Salpetergas wird wieder frei und verwandelt sich wieder aufs neue in rötliche salpetrige Säure, und die vorigen Erscheinungen fangen von vorne wieder an, bis aller Sauerstoff der atmosphärischen Luft verbraucht oder alle schweflige Säure verbrannt ist.“

Man sieht daraus, daß Clément und Desormes schon die Bleikammerkristalle kannten, und zwar scheinen sie dieselben für eine Verbindung von „Salpetergas“ mit Schwefelsäure gehalten zu haben (Gilbert, loc. cit.). Mitscherlich, Schweiggers Beitr. z. Chem. u. Physik 63 (1881) 109, betrachtete die Bleikammerkristalle als Verbindung von Schwefelsäure mit „salpetriger Säure“. [Ueber Analyse der Bleikammerkristalle: Weber, Monatschr. d. kgl. preuß. Akad. d. Wiss. zu Berlin, Februar 1862; Journ. f. prakt. Chem. 85 (1862) 428; Weltzien, Ann. Chem. 115 (1860) 216; Erdmann, Journ. f. prakt. Chem. 62 (1854) 381; R. Müller, Zeitschr. f. anal. Chem. 1 (1862) 370; Michaelis u. Schumann, Ber. d. chem. Ges. 7 (1874) 1075.] Nach der von Davy 1812 ausgesprochenen Ansicht sollte die Schwefelsäurebildung in folgenden Phasen verlaufen.

1. $2\text{SO}_2 + 8\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HSNO}_3 + \text{NO}$
2. $2\text{HSNO}_3 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NO}_2 + \text{NO}$
3. $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$

Während Davy also und auch de la Provostaye, Ann. Chim. Phys. 73 (1840) 326; Journ. f. prakt. Chem. 21 (1840) 401, der Ansicht waren, daß die Kammerkristalle ein notwendiges Zwischenprodukt der Schwefelsäurefabrikation seien, glaubte Berzelius, Lehrbuch der Chemie, Wöhlers Uebersetzung, 4. Aufl., 1835, S. 12, daß es sich hier wahrscheinlich nur um ein Nebenprodukt handle, und daß die Wirkung der Stickoxyde als eine einfache Sauerstoffübertragung aufzufassen sei, im Sinne der beiden folgenden Gleichungen.

1. $\text{SO}_2 + \text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NO}$
2. $2\text{NO} + \text{O} = \text{N}_2\text{O}_3$

In unserer Zeit ist von Ostwald, Zeitschr. f. Elektrochem. 7 (1901) 1000, ebenso wie dies 1835 schon von Berzelius geschehen ist, davor gewarnt worden, jeden bei einer Reaktion aufgefundenen Körper *eo ipso* als Zwischenprodukt anzusprechen, da derselbe gerade so gut auch ein Nebenprodukt sein könnte. (Welche Rolle die von Liebig sowohl als Berzelius angenommene Erklärung des Bleikammerprozesses für die von den beiden Forschern vertretenen Anschauungen über die Katalyse gespielt hat, wurde schon auf S. 51, 52, 53, 54 auseinandergesetzt. Vgl. auch S. 51, Fußnote 1.)

Die Ansicht, daß die Bleikammerkristalle nur Nebenprodukt und nicht Zwischenprodukt seien, teilte Péligot, Ueber Stickstoffdioxid und Trioxid, Ann. Chim. Phys. [8] 12 (1844) 268; Compt. rend. 9 (1844); über die Theorie der Fabrikation der Schwefelsäure, Journ. f. prakt. Chem. 34 (1845) 116; Pelouze u. Fremy, Traité de Chimie, 2a, 1. Aufl., S. 398; Kolb, Traité de la fabrication

den Zustände" darzubieten, wodurch sich wieder „Salpetergas“ zurückbilde, das sich dann von neuem an der Luft zu oxydieren und den

de l'acide sulfurique (1865) 22, und bis heute ist die Frage nicht endgültig entschieden worden, ebensowenig wie die Frage, ob Stickoxyd oder Salpetersäureanhydrid als Sauerstoffüberträger fungiere.

Trautz, Zur physikalischen Chemie des Bleikammerprozesses, Zeitschr. f. physik. Chem. 47 (1904) 513, u. Raschig (siehe darüber auch seinen Vortrag und Erwiderung, loc. cit.) schreiben der Nitrosylschwefelsäure (SO_2NH) keine wesentliche Bedeutung zu. Raschig nimmt vielmehr die Dihydroxylaminsulfosäure $\text{N}(\text{OH})_2\text{SO}_2\text{H}$ als Zwischenprodukt an [Ann. Chem. 241 (1887) 166]; vgl. die Anschauungen von Raschig über den Bleikammerprozeß [Zeitschr. f. angew. Chem. 17 (1904) 1898, 1400, 1777, 18 (1905) 1008, 1281, Monit. scient. (1905) 160, (1906) 91]; Kritik der Ansichten von Raschig bei Hamburger, Journ. Chem. Ind. (1889) 164, und Lunge (siehe im folgenden), während Lunge, Handbuch der Schwefelsäurefabrikation, 1906; Zeitschr. f. angew. Chem. 2 (1889) 265, 16 (1903) 689, 17 (1904) 1659, 18 (1905) 60; Lunge u. Berl, Ebenda 18 (1905) 807, 20 (1907) 1713, 2074, Dinglers polyt. Journ. 224 (1877) 196, Ber. d. chem. Ges. 18 (1885) 1391, 21 (1888) 67, 3225; Handbuch der Sodaindustrie, 1908, und Sorel, Studien über die Schwefelsäurefabrikation, Bull. de la soc. industr. de Mulhouse 59 (1889) 240, dagegen der Ansicht sind, daß die Nitrosylschwefelsäure ein echtes Zwischenprodukt der Reaktion repräsentiere

Nach Raschig würde der folgende Verlauf anzunehmen sein:

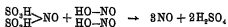
1. $\text{N}(\text{OH})_2 + \text{HSO}_2\text{OH} = (\text{OH})_2\text{N}-\text{SO}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$
2. $(\text{OH})_2\text{NSO}_2\text{OH} + \text{N}(\text{OH})_2 = 2\text{NO} + \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
3. $2\text{NO} + \text{O} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{N}(\text{OH})_2$.

Lunge hat demgegenüber die drei folgenden Hauptgleichungen aufgestellt:

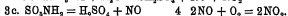
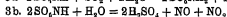
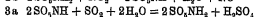
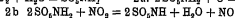
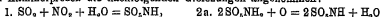
1. $2\text{SO}_2 + \text{NO} + \text{NO}_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{SO}_2\text{NH}$
2. $2\text{SO}_2\text{NH} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NO} + \text{NO}_2$
3. $2\text{SO}_2\text{NH} + \text{SO}_2 = 3\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NO}$.

Die Nitrosylschwefelsäure würde sich dann entweder durch bloße Umsetzung mit Wasser in Schwefelsäure umwandeln, wie schon Doberainer, Schweiggers Journ. f. Chem. u. Physik 8 (1888) 239, bemerkte und Rammelsberg, Ber. d. chem. Ges. 5 (1872) 310, ebenfalls konstatierte, oder es könnte die Nitrosylschwefelsäure in Stickoxydisulfosäure $\text{NO}(\text{SO}_2\text{H})_2$ unter dem katalytischen Einfluß verunreinigender Metalle übergehen und dann die Reaktion im Sinne der von Trautz aufgestellten Schemata verlaufen. Denn ohne Zweifel ist die von Trautz aufgefundene Tatsache, daß Zusatz von Quecksilber den Uebergang der Nitrosylschwefelsäure in Stickoxydisulfosäure $\text{NO}(\text{SO}_2\text{H})_2$ deart beschleunigt, daß fast alle schweflige Säure unter heftigster Erhitzung oxydiert wird, von großer Wichtigkeit, um so mehr, als in derselben Weise auch Kupfer, Eisen, Silber, Zinn, Aluminium und langsamer Kadmium, Antimon und Blei wirken [Sabatier, Compt. rend. 122 (1896) 1479, 123 (1896) 255, sowie Zinkphosphor, Zinkarsenid und Bariumhypophosphit. Wird eine Lösung von Kupfersulfat und Natriumnitrat in konzentrierter Schwefelsäure angewandt, so vermögen auch Arsen-, Zink- und Wismutsulfid, sowie Zink und Natriumpulver die Reduktion der Nitrosylschwefelsäure zu Stickoxydisulfosäure durchzuführen:

Sauerstoff auf die schweflige Säure zu übertragen vermöge, so erklärte de la Rive¹⁾ im Jahre 1840 die Wirkung des Platins auf verschiedene Gasgemische. Es waren dies Wirkungen, welche 2 Jahre vorher Kuhlmann²⁾ nachgewiesen hatte. De la Rive erklärte dieselben also durch eine abwechselnde Oxydation und Reduktion des Platins, wozu er durch seine elektrolytischen Untersuchungen mit Platinelektroden gelangt war. So schreibt er: „*Ce n'est pas néces-*



Später ist Lunge [Lunge u. Berl. Chem.-Ztg. 80 (1906) 899; siehe auch neue Ann. S 88] gegenüber seiner früher vertretenen Theorie zu der Ueberzeugung gelangt, daß die von Trautz, Zeitschr. f. physik. Chem. 47 (1904) 584, und Raschig, Zeitschr. f. angew. Chem. 18 (1905) 1281, geäußerte Ansicht, daß die bei Nitrometerreaktionen beobachtete blaue Verbindung als Zwischenprodukt beim Bleikammerprozeß auftritt, den Tatsachen entspricht. An Stelle der von Raschig gewählten Bezeichnung dieses Zwischenproduktes (SO_2NH_2) als *Nitrosulfonsäure* hat Lunge den Namen *Sulfonitronsäure* vorgeschlagen und für den Kammerprozeß die nachfolgenden Gleichungen angenommen.



Die Reaktionen 2a und 2b gehen nebeneinander her, und zwar überwiegt die Reaktion 2a, wenn Sauerstoff überwiegt, während im Falle eines NO_2 -Ueberschusses die Reaktion 2b vorwiegt. Ebenso gehen die beiden Reaktionen 3a und 3b einander parallel. Ist viel schweflige Säure und wenig Wasser zugegen, so verläuft in der Hauptsache die Reaktion 3a, ist mehr Wasser zugegen, so überwiegt 3b. Die Reaktion 3c verläuft im heißesten Teil des Gloverthurns. Die Reaktion 4 hat sich nach den kinetischen Messungen von Lunge als bimolekulare Reaktion erwiesen, während Raschig N_2O_4 als Zwischenstufe annahm.

Von weiterer Literatur über den Bleikammerprozeß seien erwähnt: E. Loew, Zeitschr. f. angew. Chem. 13 (1900) 838; Th. Meyer, Ebenda 13 (1900) 418, 14 (1901) 1245, 1301, 1848, Luty, Ebenda 18 (1905) 1258; Littmann, Ebenda 19 (1906) 1177; Engler u. Weißberg, Kritische Studien, 1904, S. 158, Lunge, Zeitschr. f. angew. Chem. 15 (1902) 145, 581, 931, Kappeler, Ebenda 15 (1902) 809; Winteler, Ebenda 18 (1905) 1312, 1654; Haagen, Ebenda 15 (1902) 145, 588. Der letztere nimmt eine schnelle „*Reaktion in Stufen*“ oder „*Reaktion mit Folgewirkungen*“ an (vgl. Ostwald, Lehrbuch [2], S. 247 ff.; siehe ferner Ostwalds Anschauungen über den Bleikammerprozeß, Grundriß d. allg. Chem. [5a] S. 516, Deutsche Naturforscherversammlung 1901, Kongr. f. Elektrochem. 1895, und insbesondere Lunge, Sodaindustrie, Band I, 1909).

¹⁾ De la Rive, Pogg. Ann. 46 (1839) 489, Original in den Compt. rend. 7 (1838) 1061; vgl. auch Berzelius' Äußerungen in seinen Jahresberichten.

²⁾ Kuhlmann, loc. cit.; ferner. Ueber die Eigenschaften des fein zerteilten Platins und die Erscheinung der Aetherbildung, Compt. rend. 9 (1839) 496, 571.

saire de recourir à une force mystérieuse telle que celle que Berzelius a admise sous le nom de force catalytique."

Wie mit allen anderen Theorien der Katalyse hat sich dann Berzelius in seinen Jahresberichten auch mit diesen auseinandergesetzt und den Einwand erhoben, daß sich die katalytische Kraft nicht allein auf die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff erstrecke, sondern auf Fälle, wo de la Rives Theorie versage. So besitzen z. B. Silber und Kupfer die Fähigkeit der elektrolytischen Oxydation und Reduktion in viel höherem Maße als Platin, während ihre katalytische Kraft gegenüber derjenigen des Platins verschwindend sei. Die Hypothese von de la Rive war ferner in den siebziger Jahren der Gegenstand einer kritischen Untersuchung von Ernst v. Meyer¹⁾, welcher den Nachweis zu erbringen suchte, daß die unter dem Einfluß von Platinoxyden erfolgende Oxydation von Wasserstoff und Kohlenoxyd mit der katalytischen Platinwirkung auf diese Gase nichts gemein habe.

Nichtsdestoweniger hat sich aber diese Theorie bis auf den heutigen Tag erhalten. Wir finden dieselbe bei Schönbein²⁾, welcher die Wirkung des Bleiessigs auf Wasserstoffperoxyd mit einer abwechselnden Oxydation und Reduktion des Bleioxyds in Zusammenhang bringt, und außerdem stoßen wir auf den nämlichen Gedanken bei Fairley³⁾, Kessler⁴⁾, Vernon-Harcourt⁵⁾, Berthelot⁶⁾, Schöne⁷⁾, Bayley⁸⁾, und 1887 erklärte Lothar Meyer⁹⁾ die beschleunigende Wirkung der Schwermetallsalze auf die Oxydation der

¹⁾ Ernst v. Meyer, Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 14 (1876) 124, siehe auch des nämlichen Verfassers Arbeit, Ueber die bei der langsamen Oxydation des Wasserstoffs und Kohlenoxyds mittels Platin sich äußernde Affinitätswirkung, Ebenda [N. F.] 13 (1876) 121.

²⁾ Schönbein, Journ. f. prakt. Chem. [1] 86 (1862) 98.

³⁾ Fairley, Journ. Chem. Soc. [2] 31 (1877) 1, 125, Graham-Otto, Lehrbuch d. anorg. Chem., 5. Aufl. [1] 2, 251.

⁴⁾ Kessler, Ann. d. Physik 110 (1863) 227; Zeitschr. f. anal. Chem. 21 (1882) 332.

⁵⁾ Vernon-Harcourt, Report. Brit. Assoc. (1862) 43; Phil. Trans. 154 (1864) 43; Notes and abstracts, S. 28.

⁶⁾ Berthelot, Compt. rend. 125 (1897) 271; Ann. Chim. Phys. [7] 13 (1898) 30.

⁷⁾ Schöne, Ann. Chem. 192 (1878) 285, 193 (1878) 241.

⁸⁾ Bayley, Phil. Mag. [5] 7 (1879) 126, Jahresber. d. Chem. 1879, 180; vgl. auch Fehlings Handwörterbuch 3 (1878) 944.

⁹⁾ Lothar Meyer u. Binnecker, Ueber Sauerstoffüberträger, Ber. d. chem. Ges. 20 (1887) 3058; Zeitschr. f. physik. Chem. 2 (1888) 347; Binnecker, Inaug.-Dissert., Tübingen 1887.

schwefligen Säure durch dieselbe abwechselnde Oxydation und Reduktion des Sauerstoffübertragers; denn bei seinen in Gemeinschaft mit Binnecker ausgeführten Untersuchungen hatte er gefunden, daß die wirksamsten Salze Salze solcher Metalle sind, die besonders leicht aus einer Oxydationsstufe in die andere übergehen. An der Spitze von allen steht das Mangan, dann folgen Kupfer, Eisen, Kobalt, Nickel, Zink und Kadmium. Lothar Meyer konstatiert jedoch die Schwierigkeit, die für die Deutungsweise jener Tatsache besteht, wo ein schwer oxydabler Körper einen leichter oxydablen oxydiert, und er hilft sich in solchen Fällen durch die ziemlich willkürliche und den augenblicklichen Bedürfnissen weitgehend angepaßte Annahme, daß die Affinität nicht als Anziehungskraft fungiere. Dann könne man sich leicht vorstellen, daß es Körper gäbe, an die der Sauerstoff leicht herantrete und sie ebenso leicht wieder verlasse.

Diese alte Theorie der Sauerstoffübertragung ist dann sogar in den letzten Jahren noch von Livache¹⁾ als sein geistiges Eigentum betrachtet worden, als er die abwechselnde Oxydation und Reduktion zur Erklärung der oxydationsbeschleunigenden Wirkung des Mangans bei der Herstellung der trocknenden Öle herbeizog. Ein eigenartiger Fall von Sauerstoffübertragung liegt ferner nach Walter²⁾ bei der Sandmeyerschen Reaktion vor, bei welcher die Menge des katalysierenden Kupferchlorürs auf $\frac{1}{200}$ — $\frac{1}{300}$ Molekül auf ein Molekül Amin herabgedrückt werden kann, ohne die Ausbeute an Chlorbenzol usw. merklich zu beeinträchtigen³⁾. Nach Walter vollzieht sich der Mechanismus der Sandmeyerschen Reaktion in der Weise, daß das Kupferchlorür, analog dem Zinnchlorur, das Diazobenzolchlorid zu salzsaurem Phenylhydrazin reduziert. Dieses letztere wird von dem in der vorstehenden Reaktion erzeugten Kupferchlorid

¹⁾ Livache, Compt. rend. 96 (1883) 260, 124 (1897) 1520.

²⁾ Walter, Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 53 (1896) 427; siehe auch Votoček, Lasty chemeké 20 (1896) 1; Chem.-Ztg. (Rep.) 20 (1896) 70, siehe auch die alte Arbeit von Chevreul, Mémoires de l'académie, Band XXII, zitiert nach Livache (loc. cit.)

³⁾ Daß nicht schon eine Spur des Kupfersalzes hinreicht, schreibt Walter sowohl dem leichten Uebergang in Phenol zu, wie dem Umstand, daß das ölige Chlorbenzol, und in noch höherem Grade die Nebenprodukte der Reaktion das Kupfersalz einzuhüllen und in eine unwirksame Verbindung überzuführen vermögen. Bei jenen Anwendungen der Sandmeyerschen Reaktion, die zur Bildung löslicher Nebenprodukte führen, die folglich zu einer Einhüllung des Kupfersalzes nicht imstande sind, wirkt das Kupfersalz oft schon in Spuren [vgl. Tobias, Ber. d. chem. Ges. 23 (1890) 1629].

in Gegenwart von Salzsäure zu Chlorbenzol oxydiert, wobei sich Kupferchlorür zurückbildet, das nun von neuem in die Reaktion eingreift¹⁾.

Nicht allein bei den Wirkungen der Metalloxyde und Salze leistet jedoch die Annahme wechselnder Oxydationsstufen bei einer großen Zahl katalytischer Erscheinungen wichtige Dienste, sondern auch beim Platin und vielen anderen Metallen²⁾ würde nach de la Rives Annahme³⁾ das wirksame Prinzip in einer, wenn auch noch so dünnen Oxydhaut bestehen, welche selbst das blankeste Metall überzieht.

In der älteren und neueren Literatur ist, wie gesagt, manches dafür und manches dawider geäußert worden und vor allem wurde viel darüber diskutiert, welche Platinsauerstoffverbindung dieses wirksame Oxyd sein sollte⁴⁾. Durch die ausgezeichneten Untersuchungen von Bredig und seinen Schülern hat in jüngster Zeit die Ansicht sehr an Boden gewonnen, daß es sich bei dem Einfluß der Metalle um eine chemische Wirkung handelt, hervor gebracht durch eine aktive Peroxydschicht, welche das Metall überzieht.

Bei der Wasserstoffperoxydkatalyse des Quecksilbers⁵⁾ gelang es Bredig und v. Antropoff, direkt jenes Peroxyd zu fassen⁶⁾

und als Quecksilbersalz des Wasserstoffperoxyds $\text{Hg} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ | \\ \diagdown \text{O} \end{array}$ zu definieren.

Sie nannten dasselbe Quecksilberperoxydat, um es von den isomeren

¹⁾ Nach Sandmeyer, siehe Ahrens, Ber. d. chem. Ges. 19 (1886) 1684, läßt sich CuCl nicht durch FeCl_2 ersetzen.

²⁾ Vgl. Fußnoten auf S. 123.

³⁾ Findet sich erwähnt bei den thermischen Theorien der Katalyse S. 99.

⁴⁾ Literatur über Platin und Sauerstoff bei Wohler, Ber. d. chem. Ges. 36 (1903) 8475. Wohler zeigte, daß Platin in jeder Form oxydierbar ist; siehe auch Liebermann, Fußnote 1, S. 127.

⁵⁾ Näheres darüber unter „pulrierende Katalyse“, S. 457, 458, 459.

⁶⁾ Während in der ersten über diesen Gegenstand handelnden Untersuchung [Bredig u. Weinmayr, Zeitschr. f. physik. Chem. 42 (1902) 601] die Verfasser der Ansicht waren, daß das auf dem Quecksilber gebildete, bronzeglanzende Häutchen HgO sei, gelang es später Bredig u. v. Antropoff [Bredig, Ueber heterogene Katalyse und ein neues Quecksilberoxyd, Zeitschr. f. Elektrochem. 12 (1906) 581; v. Antropoff, Ueber Wasserstoffperoxydsalze des Quecksilbers und die Darstellung einer Verbindung HgO_2 , Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 77 (1908) 278], die fragliche Quecksilbersauerstoffverbindung zu isolieren und seine Formel HgO_2 sicher zu stellen.

Peroxyden $\begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ \text{Me} \\ \diagdown \text{O} \end{array}$ zu unterscheiden. Solche Peroxydate waren schon

beim Magnesium, Kadmium, Zink und Kupfer bekannt¹⁾ und für das

Blei existieren möglicherweise die beiden Isomeren: $\begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ \text{Pb} \\ \diagdown \text{O} \end{array}$ und $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \text{Pb} \\ \diagup \text{O} \end{array}$,

worauf schon Luther und Schilow²⁾ hingewiesen hatten³⁾.

Durch diese wichtige Tatsache ist zugleich eine experimentelle Basis geschaffen worden für eine schöne Theorie von Engler⁴⁾, wonach sehr instabile Metallperoxyde (Moloxyside) die Ursache vieler Katalysen sind, und damit ist ferner eine weitere Beziehung gegeben zwischen den Metallkatalysen und den von Schönbein, Traube, Hoppe-Seyler, Engler und seinen Mitarbeitern (hauptsächlich Weißberg und Lothar Wöhler), sowie Bach, Manchot, Julius Meyer u. a. studierten Autoxydationsvorgängen⁵⁾, wo die Peroxyde gerade eine so wesentliche Rolle spielen⁶⁾.

¹⁾ Literatur bei Bredig, Zeitschr. f. Elektrochem. 12 (1906) 587.

²⁾ Luther u. Schilow, Zeitschr. f. physik. Chem. 46 (1908) 812.

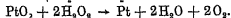
³⁾ Da Schönbein [z. B. Journ. f. prakt. Chem. [1] 89 (1868) 81, siehe auch Fußnote 1] zwei Klassen von Sauerstoffverbindungen auseinanderhält, je nachdem

sie vom positiven $\overset{+}{\text{O}}$ (Antozonide) oder vom negativen $\bar{\text{O}}$ (Ozonide) derivieren, und da er als Charakteristikum der Antozonide ihre Fähigkeit ansieht, mit Säuren Wasserstoffperoxyd zu bilden, während er als Charakteristikum der Ozonide ihr Vermögen, aus Salzsäure Chlor zu entwickeln, betrachtet, so kann kein Zweifel darüber bestehen, daß die alte Schönbeinsche Einteilung dem Vorhandensein der beiden isomeren Körperklassen, den Peroxydaten (Wasserstoffperoxydsalzen) und den Peroxyden, völlig Rechnung trägt, indem die Antozonide den ersteren, die Ozonide den letzteren entsprechen; hierauf hat auch Bredig (loc. cit.) hingewiesen.


⁴⁾ Engler u. Weißberg, Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation, Braunschweig 1904.

⁵⁾ Literatur über Autoxydation: Brodie, Phil. Trans. (1850), Schönbein, Verh. d. naturforschenden Ges., Basel, 1, 2 etc., Helmholtz u. Richarz, Wied. Ann. 40 (1890) 198; Clausius, Pogg. Ann. 103 (1858) 644; Hoppe-Seyler, Ber. d. chem. Ges. 12 (1879) 1851, 1879, 16 (1883) 117, 120, 1917; Rohmann u. Spitzer, Ebenda 28 (1895) 567; Spitzer, Pflügers Archiv 60 (1895) 308, 67 (1897) 615, 76 (1899) 192; Traube, Ber. d. chem. Ges. 15 (1882) 222, 659, 2421, 16 (1883) 123, Manchot, Zeitschr. f. anorg. Chem. 27 (1901) 420 (Ref. S. 504); Habilitationsschrift; Ann. Chem. 325 (1902) 93; van't Hoff, Zeitschr. f. physik. Chem. 16 (1895) 411; Jorissen, Die Sauerstoffaktivierung bei der langsamen Oxydation von Triäthylphosphin und Benzaldehyd, Ebenda 22 (1897) 34;

Schon Leo Liebermann¹⁾ war zu der Ansicht gelangt, daß eine peroxyartige Verbindung des Platins bei dessen katalytischer Wirkung von Bedeutung sei; denn er hatte beobachtet, daß reduziertes Platinsol das Wasserstoffperoxyd nur langsam zersetzt, daß dagegen die Katalyse zunimmt, sobald Sauerstoff entsteht, der mit dem Platin reagiert. Liebermann stellt sich dann auf den Traubeschen Standpunkt und nimmt folgenden Reaktionsmechanismus der Platinkatalyse an: $\text{Pt} + \text{O}_2 \rightarrow \text{PtO}_2$



In der Absicht, die Wasserstoffperoxydkatalysen auf ein gemeinsames Prinzip zurückzuführen, hatte ich ebenfalls an eine peroxyd-

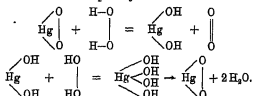
ähnliche Platinverbindung gedacht, die ich mir dem  ähnlich

Der selbe, Bildung von Benzoyl- und Propionylsuperoxyd durch aktivierten Sauerstoff, Ebenda 22 (1897) 54; Derselbe, Sauerstoffaktivierung bei der langsamen Oxydation von Natriumsulfit, Ebenda 23 (1897) 667; Bach, Compt. rend. 124 (1897) 951; Engle u. Wild, Ueber die sog. Aktivierung des Sauerstoffs und über Superoxydbildung, Ber. d. chem. Ges. 30 (1897) 1669; Julius Meyer, Journ. f. prakt. Chem. 72 (1905) 278; M. Traube, Die chemische Theorie der Fermentwirkungen und der Chemismus der Respiration, Ges. Abh., Berlin 1878, S. 384, Jakoby, Ergebn. d. Physiol. 1 (1902) 283; Vuchows Archiv 157 (1899) 235; Zeitschrift f. physiol. Chem. 30 (1900) 135, Salkowski, Zeitschr. f. physiol. Chem. 7 (1892) 93, 114; Zentralbl. med. Wissens (1894) 913; Virohows Archiv 147 (1897) 1; Abelson u. Biarnès, Arch. de Physiol. (1895) 289; Compt. rend. de la Soc. Biol. 48 (1896) 97, 262; Medwedew, Pflügers Archiv 65 (1897) 249.

⁴⁾ Siehe über die Autoxydationen auch das Kapitel: Den katalytischen verwandte Erscheinungen, S. 283, 284, 235, 286, 287, 288, 239.

¹⁾ Liebermann, Archiv f. d. gesamte Physiol. 104 (1904) 119. Liebermanns Vorstellungen über die Wasserstoffperoxydkatalyse sind jedoch komplizierter: Art als die einer einfachen Sauerstoffübertragung. So sagt er [Ber. d. chem. Ges. 37 (1904) 1522]: „Es ist gestattet anzunehmen, daß dem kolloidalen Platin die Fähigkeit zukommt, den molekularen Sauerstoff der Luft zu aktivieren und daß es dieser aktive Sauerstoff ist, welcher die Katalyse einleitet, worauf dann die Reaktion weitergeht, ohne einer anderen Sauerstoffquelle als des Wasserstoffsuperoxyds zu bedürfen.“ Und nachdem er auf die Versuche von Haber und Günberg, loc. cit. S. 129 (Fußnote), und die analoge Ansicht von Eulei, Oefv. K. Vetensk. Forh. 37 (1900) 267, hingewiesen hat, sagt Liebermann weiter: „Das Wesentlichste bei dieser Katalyse besteht, wie ich meine, eben darin, wie der Anstoß zur Reaktion gegeben wird, also in der ersten Phase der Reaktion; alles übrige läuft einfach auf die bekannte Reduzierbarkeit von gewissen Oxyden oder Superoxyden durch Wasserstoff hinaus“ (Vgl. mit dieser Anschauung Liebermanns diejenige von Gerné und seinen Vorgängern, S. 181.)

konstituiert vorstellte. Das für die Braunsteinkatalyse des Wasserstoffperoxyds aufgestellte Reaktionsschema¹⁾ läßt sich jedoch ebenso gut auf die isomeren Peroxydate übertragen, zu denen wahrscheinlich die von Bredig vermutete wirksame Platinverbindung gehört. So könnte man sich im Zusammenhang mit der Theorie der abwechselnden Oxydationen und Reduktionen die folgende Vorstellung der Quecksilberkatalyse des Wasserstoffperoxyds bilden:



Diese Annahme, daß das Wasserstoffperoxyd abwechselnd als Reduktions- und als Oxydationsmittel fungiert, indem es seiner eigenartigen Struktur gemäß die beiden entgegengesetzten Spaltungen in Wasserstoff und zwei Hydroxylgruppen erleidet, hat natürlich zur Voraussetzung, daß die Dihydroxydformel des Wasserstoffperoxyds richtig sei oder nur eine unwesentliche Modifikation erleide.

Nun sind allerdings Stimmen gegen diese Formel laut geworden²⁾.

¹⁾ Woker, Probleme der katalytischen Forschung, 1907, S 17.

²⁾ So nehmen Kingzett, Chem. News 46 (1882) 141. 183; Journ. Soc Chem. Ind. 9 (1890) 3, und Bach, Ber. d. chem. Ges. 33 (1900) 1506, 3117, die Formel an:



wogegen Julius Meyer (loc. cit.) jedoch geltend macht, daß dann das Wasserstoffperoxyd bimolekular auftreten müßte,



was nicht der Fall ist. Aber auch die Annahme der Formel von Julius Meyer, Journ. f. prakt. Chem. 72 (1905) 278.



bietet gegenüber der Dihydroxydformel keine Vorteile. Auch die gegen letztere Formel erhobenen Einwände, daß die Dihydroxydstruktur $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$ die Reduktionswirkung des Wasserstoffperoxyds nicht erkläre, und der Umstand, daß dieser

Eine für den vorliegenden Fall unerhebliche Aenderung wäre z. B.

die Annahme der Brühlschen Formel: $\begin{array}{c} \text{OH} \\ ||| \\ \text{OH} \end{array}$, für welche die spektro-

metrischen Untersuchungen von Brühl¹⁾ und Spring²⁾ sprechen. Diese Formel, für welche wichtige experimentelle Tatsachen ins Feld geführt werden können, ist nun gerade diejenige, die sich noch fast besser als die einfache Dihydroxylformel in das obige Reaktionsschema bringen läßt, da die dreifache Bindung nur eine leichtere Aufspaltung in die beiden Hydroxylgruppen bedingen müßte³⁾ und andererseits auch die Abspaltung von H durch eine, durch die dreifache Bindung bedingte, Vermehrung des Säurecharakters nur begünstigt werden könnte⁴⁾.

In Zusammenhang mit der Wasserstoffperoxydkatalyse des Platins

Körper bei der Elektrolyse von Basen nicht entstehe [Richardz, Ber. d. chem. Ges. 21 (1898) 1857, 33 (1900) 9093; Tanatar, Ebenda 36 (1903) 199], sind nicht ganz stichhaltig. Denn es ist nicht einzusehen, warum nicht ein Dihydroxyl (bei dem doch durch die gegenseitige Bindung der Hydroxyle die Eigenschaften der Komponenten völlig modifiziert sind) Wasserstoff abspalten sollte, und was den zweiten Grund betrifft, so ist demgegenüber zu sagen, daß ein negatives Resultat keine bindenden Schlüsse gestattet. Auch können die Bedingungen so liegen, daß sich gebildete Produkte sofort wieder zersetzen, wie dies beim Wasserstoffperoxyd in alkalischer Lösung unter dem katalytischen Einfluß des Elektrodenmetalls sehr wohl der Fall sein kann. Es spricht hiefür besonders auch der von Haber u. Grinberg, Zeitschr. f. anorg. Chem. 18 (1898) 87, geführte Nachweis, daß Wasserstoffperoxyd und Sauerstoff am Platin nicht dauernd nebeneinander existieren können, und dies sind gerade jene Verhältnisse, wie sie an der Anode bestehen. Siehe auch die eingehende Diskussion der Wasserstoffperoxydformeln bei Birckenbach, Die Untersuchungsmethoden des Wasserstoffperoxyds: Die chemische Analyse, Bd. VII, 1909, S. 21 ff.

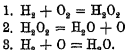
¹⁾ Brühl, Ber. d. chem. Ges. 28 (1895) 2847, 2860, 30 (1897) 162, 33 (1900) 1709.

²⁾ Spring, Zeitschr. f. anorg. Chem. 8 (1895) 423.

³⁾ Natürlich stößt jeder chemische Erklärungsversuch bei denjenigen auf Widerspruch, die die ganze Strukturchemie als atomistische Spielerei betrachten. Daß jedoch auch der rein chemische Standpunkt in der Katalysefrage seine Berechtigung hat, wird z. B. von einer der ersten Autoritäten auf diesem Gebiete, von Bredig, Zeitschr. f. Elektrochem. 12 (1906) 585, zugegeben. Er sagt: „Es ist jedoch nicht wahrscheinlich, daß wir nur mit kinetischen Messungen die Probleme der Kontaktwirkungen und der Fermentchemie werden lösen können, vielmehr muß die Aufgabe auch vom rein chemischen Standpunkt angegriffen werden.“

⁴⁾ Vgl. z. B. das Verhalten der Acetylene mit dem der Olefine und Grenzkohlenwasserstoffe.

hat Haber¹⁾ die Knallgasvereinigung gebracht, von welcher er annimmt, daß sie unter Bildung von Wasserstoffperoxyd als Zwischenprodukt verlaufe, indem in der ersten Phase gemäß der Traubeschen Annahme die doppelte Bindung des Sauerstoffmoleküls aufgespalten und der Wasserstoff addiert wird:



Dieser ingeniiösen Idee der stufenweisen Wasserbildung ist jedoch Nernst entgegengetreten²⁾.

Daneben besteht die alte de la Rivesche Ansicht auch heute noch zu Recht, wonach der Wasserstoff die Platinsauerstoffverbindung reduziert und das reduzierte Platin sich sofort mit dem anwesenden Sauerstoff zu der ursprünglichen Verbindung zurückoxydiert, worauf der Vorgang von neuem beginnt. Wenn man aber auch der Ansicht ist, daß die maßgebenden Faktoren bei dem Einfluß des Platins chemische Faktoren sind, so muß doch zugegeben werden, daß die chemische Wirksamkeit lediglich nur dann zur Entfaltung gelangen kann, wenn die Oberfläche bestimmte Bedingungen erfüllt. Es geht dies daraus hervor, daß sich nach Spring³⁾ 30—35%iges Wasserstoffperoxyd in einer blank polierten Platinschale unverändert hält. Ein Riß in der Platinoberfläche bewirkt dagegen eine störmische Wasserstoffperoxydzersetzung. Spring bringt die Zerlegung des Wasserstoffperoxyds durch verschiedene Einflüsse in Verbindung mit einer Änderung der Oberflächenspannung, welche einzelnen Teilen der Lösung „aufgezwungen“ wird⁴⁾. Andererseits könnte die Arbeit, welche die erste Gasblase des aus dem Wasserstoffperoxyd entwickelten Sauerstoffs gegen die Oberflächenspannung der Flüssigkeit zu leisten hat, dadurch in Wegfall kommen, daß auch der kleinste Riß in der Platinoberfläche einen Schlupfwinkel für Luftblasen bildet, die als auslösender „Keim“ auf die Sauerstoffentwicklung einwirken,

¹⁾ Haber, Thermodynamische Gasreaktionen, 1905, S. 112.

²⁾ Nernst, Zeitschr. f. Elektrochem 11 (1905) 710.

³⁾ Spring, Bull. de l'Acad. Belg. [3] 30 (1895) 82; Zeitschr. f. anorg. Chem. 8 (1895) 429, 10 (1895) 161.

⁴⁾ Thomson, Applications of Dynamics, S. 206 u. 236; Liveing, Proc. Cambridge Phil. Soc. 1837, 66; Bayley, Jahresber. d. Chem. 1879, 181, hatten auf Grund von Versuchen van't Hoff's, Etudes de dynamique chimique, S. 56, schon die Möglichkeit ins Auge gefaßt, daß die Oberflächenspannung zwischen der Lösung des sich umsetzenden Körpers und der Gefäßwand die betreffende Reaktion zu katalysieren vermöge.

während bei blank poliertem Platin eine Uebersättigung der Lösung an Sauerstoff zustande kommt.

Tatsächlich ist von Liebig¹⁾ eine solche Ansicht ausgesprochen worden, nachdem vorher schon Schweigger²⁾ auf die Analogie katalytischer Erscheinungen mit der von Gay-Lussac³⁾, Oerstedt u. a. beobachteten Auslösung einer Gasentwicklung durch Glaspulver usw. hingewiesen — eine Analogie, die später auch Faraday⁴⁾ betonte.

In unserer Zeit wurde dieselbe Idee von Gernez⁵⁾ vertreten. Nach ihm würde das Platin nur vermöge seines Luftgehaltes auf die demnach an Sauerstoff übersättigte Wasserstoffperoxydlösung einen Einfluß ausüben.

Demgegenüber haben aber Bredig und Müller v. Berneck⁶⁾ betont, daß die Wasserstoffperoxydzersetzung eine praktisch vollständige ist⁷⁾. Daher vermag auch der Sauerstoff als Endprodukt der Reaktion: $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ keine hemmende Wirkung auszuüben, wenn er in Lösung bleibt, und die Aufhebung der Uebersättigung an diesem Gas kann aus diesem Grunde keine raschere Zersetzung des gelösten Wasserstoffperoxyds bedingen. Zudem haben Bredig und Müller v. Berneck die Ansicht von Gernez, soweit sie die Wasserstoffperoxydkatalyse des Platins betrifft, durch den experimentellen Nachweis unwahrscheinlich gemacht, daß lufthaltiges Quarzpulver in keiner Weise die katalytischen Funktionen des Platins zu übernehmen vermag. Es ist jedoch sehr wohl möglich, daß in anderen Fällen solche Auslösungen durch Gase eine Rolle spielen.

Wie Wasserstoffperoxydkatalyse und Knallgasvereinigung, so besitzt das Kontaktverfahren der Schwefelsäurefabrikation seine chemischen Theorien, denen der Gedanke gemeinsam ist, daß nicht das Platin selbst, sondern ein Oxyd die Oxydation der schwefligen Säure bewirke. Auch hier war man jedoch über die Natur dieses Oxyds im Zweifel.

¹⁾ Liebig, Bemerkungen zu Dobeineis Arbeit, Ann. Chem. 2 (1832) 1, Ueber die Bereitung des Platinmohrs, Ebenda 2 (1832) 26.

²⁾ Schweigger, loc. cit. S. 42, Fußnote 1.

³⁾ Gay-Lussac, S. 42, Fußnote 1

⁴⁾ Faraday, Ostwalds Klassiker Nr. 87, S. 33.

⁵⁾ Gernez, Ann. scient. de l'école norm. sup. [2] 4 (1897) 336.

⁶⁾ Bredig u. Müller v. Berneck, Zetschr. f. physik. Chem. 31 (1899) 334

⁷⁾ Trotzdem nimmt Bredig (loc. cit. Fußnote 6) auf Grund der von ihm beobachteten Blauung der Guajakinktur durch die Platinflüssigkeit an, daß sich analytisch kaum nachweisbare Spuren von Wasserstoffperoxyd aus Wasser und Sauerstoff zurückbilden, so daß in Gegenwart von Platin eine gewisse Umkehrbarkeit der Reaktion doch vorhanden wäre.

Engler und Wöhler¹⁾ hatten aus Analogiegründen 1901 die Anschauung vertreten, daß das aktive Zwischenprodukt ein Platinperoxyd sei. Lothar Wöhler²⁾ glaubte jedoch 2 Jahre später, daß man dieses hypothetischen Peroxyds vielleicht entzogen könne, da schon das bei der Oxydation entstehende Platinoxydul PtO lebhaft oxydierend zu wirken vermag³⁾. Durch Lothar Wöhler, Foß und Plüdemann⁴⁾ ist dann 1906 die Frage insofern geklärt worden, als diese Forscher beim Platin, Palladium und Iridium durch ein vergleichendes Studium der katalytischen Wirkung der Metalle, der Oxydule und Dioxyde den Nachweis führen konnten, daß die exothermen Oxyde der Metalle der Platingruppe samt und sonders ausgeschlossen sind, da sie schwächer als das Metall und nur dank einer Reduktion zu diesem zu wirken vermögen (Pseudokatalyse). Es kann sich daher nur noch um ein endothermes Platinoxyd, um ein Peroxyd oder noch wahrscheinlicher um ein Peroxydat handeln⁵⁾. Damit sind die wesentlichsten Theorien der Katalyse erschöpft.

III. Definition und Gesetze der Katalyse.

Es ist das eminente Verdienst von Berzelius, daß er aus der Fülle des chemischen und physiologisch-chemischen Tatsachenmaterials, das mehrere Dezennien zutage gefördert hatten, eine große Zahl der äußerlich ungleichartigsten Erscheinungen herausgeschält⁶⁾ und zu einer neuen Einheit vereinigt hat.

In der Aetherbildung, in den Davy-Döbereinerschen Phänomenen, in der alkoholischen Gärung, in der Verzuckerung der Stärke unter dem Einfluß der Saure oder der Diastase, in der Zer-

¹⁾ Engler u. Wöhler, *Zeitschr. f. anorg. Chem.* 29 (1903) 1

²⁾ Lothar Wöhler, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 9 (1903) 644; *Ber. d. chem. Ges.* 36 (1903) 3475.

³⁾ *Ber. d. chem. Ges.* 36 (1903) 3490; *Zeitschr. f. anorg. Chem.* 40 (1904) 461.

⁴⁾ Wöhler, Foß u. Plüdemann, *Zur Kenntnis des Schwefelsäurekontaktprozesses*, *Ber. d. chem. Ges.* 39 (1906) 3538; siehe auch Wöhler, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 12 (1906) 774

⁵⁾ In Analogie zu Bredigs Resultaten bei der Quecksilberkatalyse des Wasserstoffperoxyds ist die letztere Annahme wahrscheinlicher.

⁶⁾ Vgl. das umfangreiche katalytische Tatsachenmaterial, das Berzelius zurzeit seiner Definition zur Verfügung stand, im historischen Teil dieser Arbeit. Vgl. ferner Berzelius' Zusammenstellung und verschiedenartige Äußerungen über die Katalyse in seinen Jahresber. d. Chem. 1836, 237 ff., und in seinem Lehrbuch über organische Chemie.

setzung des Wasserstoffperoxyds durch Platin, Faserstoff und Alkali fühlte er einen gemeinsamen Grundzug heraus.

Für all diese Reaktionen verallgemeinerte Berzelius dasjenige, was er im Jahre 1836 ¹⁾ anlässlich der Besprechung der Thénard'schen Entdeckung des Wasserstoffperoxyds über die Substanzen aus sagte, welche das Wasserstoffperoxyd zersetzen:

„Der Körper, welcher hierbei die Umsetzung der Bestandteile verursacht, tat dies nicht dadurch, daß er an neuen Verbindungen selbst teilnahm; er blieb unverändert und wirkte also durch eine ihm innewohnende Kraft, deren Natur uns noch unbekannt ist, wiewohl sich ihre Existenz auf diese Weise bemerkbar gemacht hat.“

Diese „neue Kraft“ war es, welche Berzelius als die „katalytische“ bezeichnete, und die durch dieselbe „verursachte“ Zersetzung nannte er **Katalyse** ²⁾.

Wie aus dem soeben angeführten Ausspruch hervorgeht, sah Berzelius als ein wesentliches Moment katalytischer Prozesse den Umstand an, daß der Katalysator unverändert bleibt. Daß er

¹⁾ Berzelius, loc cit.

²⁾ So schreibt Berzelius, nachdem er sich über den Zusammenhang der „neuen Kraft zur Hervorrufung chemischer Tätigkeit“ mit den „gewöhnlichen elektrochemischen Beziehungen der Materie“ geäußert hat: „Solange uns indessen ihr gegenseitiger Zusammenhang verborgen bleibt, erleichtert es unsere Forschungen, sie vorläufig noch als eine Kraft für sich zu betrachten, gleich wie es auch unsere Verhandlungen darüber erleichtert, wenn wir einen eigenen Namen dafür haben. Ich werde sie daher, um mich einer in der Chemie wohlbekannten Ableitung zu bedienen, die katalytische Kraft der Körper und die Zersetzung durch dieselbe Katalyse nennen, gleich wie wir unter dem Wort Analyse die Benennung der Bestandteile der Körper vermöge der gewöhnlichen chemischen Verwandtschaft verstehen.“

Die katalytische Kraft scheint eigentlich darin zu bestehen, daß Körper durch ihre bloße Gegenwart, nicht durch ihre Verwandtschaft, die bei dieser Temperatur schlummernden Verwandtschaften zu erwecken vermögen, so daß infolge derselben in einem zusammengesetzten Körper die Elemente sich in solchen anderen Verhältnissen ordnen, durch welche eine größere elektrochemische Neuauflösung hervorgerufen wird. Sie wirken dabei in derselben Art wie die Wärme, und es kann hier die Frage entstehen, ob ein ungleicher Grad von katalytischer Kraft bei ungleichen Körpern dieselbe Ungleichheit in katalytischen Produkten erregen könne, wie oft die Wärme oder ungleiche Temperatur bewirken, und also, ob ungleich katalysierende Körper von einem gewissen zusammengesetzten Körper verschiedenartige katalytische Produkte hervorbringen können? — Eine andere Frage ist, ob Körper von katalytischer Kraft diese auf eine größere Anzahl zusammengesetzter Körper ausüben, oder ob sie, wie es gegenwärtig noch scheint, gewisse katalysieren, ohne auf andere zu wirken?“

jedoch dabei nicht eine absolute Unveränderlichkeit im Auge hatte und nicht die Beteiligung des Katalysators an der Reaktion selbst vollkommen ausschloß, geht aus folgender Stelle in den Jahresberichten hervor:

„Es ist also erwiesen, daß viele sowohl einfache als zusammengesetzte Körper, sowohl in fester als in aufgelöster Form, die Eigenschaft besitzen, auf zusammengesetzte Körper einen von der gewöhnlichen chemischen Verwandtschaft ganz verschiedenen Einfluß auszuüben, indem sie dabei in dem Körper eine Umsetzung der Bestandteile in anderen Verhältnissen bewirken, ohne daß sie dabei mit ihren Bestandteilen notwendig selbst teilnehmen, wenn dies auch mitunter der Fall sein kann.“

Während so Berzelius hinsichtlich des qualitativen Verhaltens des Katalysators unseren modernen ganz analoge Ansichten hegte, scheint in seinen Schriften ein Hinweis auf das augenfällige Mißverhältnis, welches zwischen der Menge der an der Reaktion beteiligten Substanz und der Menge des Katalysators besteht, nicht vorhanden zu sein ¹⁾, obgleich diese Tatsache schon unter anderem Clément und Désormes ²⁾ in ihren Arbeiten über den Bleikammerprozeß erwähnen, und obschon Berzelius' Zeitgenossen, Payen und Persoz ³⁾, konstatiert hatten, daß die Diastase das 200fache ihres Gewichtes an Stärke umzuwandeln vermag. Es ist dies jedoch kein Mangel von prinzipieller Bedeutung. Denn der Begriff der Katalyse ist nicht notwendig an die Bedingung geknüpft, daß schon Spuren des Katalysators dessen spezifische Wirkung zeigen; denn es werden auch die Einflüsse des Mediums von vielen den gewöhnlichen Katalysen zugezählt ⁴⁾, obgleich hier das wirksame katalytische Lösungsmittel in enormem Ueberschuß gegenüber den reagierenden Stoffen, die es gelöst enthält, vorhanden ist.

Im direktesten Gegensatz dazu steht das quantitative Verhältnis zwischen Katalysator und katalysierter Substanz bei den typischsten hierher gehörigen Reaktionen. So wies Schönbein ⁵⁾ nach, daß eine ziemlich erhebliche Gasentwicklung schon bei dem Schmelzpunkt des Kaliumchlorats erzielt wird, wenn demselben

¹⁾ In der späteren Zeit hat vor allem J. Robert Mayer gerade auf dieses Mißverhältnis den Schwerpunkt des Katalysebegriffes gelegt (siehe weiter unten).

²⁾ Loc. cit.

³⁾ Loc. cit. historischer Teil, S. 16.

⁴⁾ Aus einem anderen Grunde, wegen der Verschiebung des Gleichgewichts durch ein Lösungsmittel, ist in vorliegender Arbeit dieser Fall gesondert behandelt worden (siehe das Kapitel: Physikalische Faktoren in der Katalyse, S. 379).

⁵⁾ Schönbein, Jahresber. d. Chem. 1855, 267.

$\frac{1}{1000}$ seines Gewichtes an feinzerteiltem Eisenoxyd beigemischt wird; so zeigte Ostwald¹⁾, daß 0,000005 g Chromsäure pro Kubikzentimeter bei der Bromsäure-Jodwasserstoffreaktion: $\text{HBrO}_3 + 6\text{HJ} = \text{HBr} + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{J}$ die Reaktionsgeschwindigkeit der 100fachen Menge Jodwasserstoff und Bromsäure verdoppeln, während Schilow²⁾ bei derselben Reaktion und der Anwesenheit von 0,00004 g Molybdänsäure pro Kubikzentimeter heftige katalytische Wirkungen feststellte. Und bei der Oxydation des Jodwasserstoffs durch Wasserstoffperoxyd bei Gegenwart von verschiedenen Kontaktsubstanzen konstatierte Brode³⁾ eine katalytische Wirkung auch für die folgenden minimalen Katalysatorkonzentrationen:

1	Grammolekül Kupfersulfat in 100 000 l (bei Gegenwart von FeSO_4)
1	„ Ferrosulfat „ 100 000 l (bei „ „ CuSO_4)
1	„ H_2MoO_4 „ 81 000 000 l (0,000000005 g im ccm)
1	„ H_2WO_4 „ 10 000 000 l.

Ebenso fand Price⁴⁾, daß bei der Reaktion zwischen Kaliumpersulfat und $\frac{1}{40}$ normaler Jodkaliumlösung ein Grammolekül Ferrosulfat oder Kupfersulfat in 64 000 l (0,000000025 g Kupfer im Kubikzentimeter bei Anwesenheit von Eisenspuren) nachweisbar waren. Einen nicht geringeren Einfluß als die Schwermetallsalze und Oxyde lassen ferner die kolloidal gelösten Metalle erkennen. $\frac{1}{10}$ mg kolloidales Platin vermag nach Ernst⁵⁾ die 50 000fache Knallgasmenge zur Vereinigung zu bringen, und bei den Versuchen von Bredig und Müller v. Berneck⁶⁾, sowie von Bredig und Reinders⁷⁾ katalysierten $\frac{1}{100000}$ — $\frac{1}{8000000}$ mg von kolloidalem Platin oder Braunstein und $\frac{1}{8000}$ mg Gold eine mehr als millionenmal größere Wasserstoffperoxydmenge noch merklich. Ja, wie Bredig und Weinmayr⁸⁾ nachweisen konnten, vermag eine Quecksilberschicht, deren Dicke nur $3 \cdot 10^{-8}$ cm beträgt (also von der Größenordnung der molekularen Dimensionen ist), noch einen deutlichen Einfluß auf die Wasserstoff-

¹⁾ Ostwald, Zeitschr. f. physik. Chem. 2 (1888) 127.

²⁾ Schilow, Ebenda 27 (1898) 518.

³⁾ Brode, Katalyse bei der Reaktion zwischen Wasserstoffperoxyd und Jodwasserstoff, Ebenda 37 (1901) 257.

⁴⁾ Price, Inaug.-Dissert., Leipzig 1898; Zeitschr. f. physik. Chem. 27 (1898) 493, 495, 508.

⁵⁾ Ernst, Zeitschr. f. physik. Chem. 37 (1901) 454.

⁶⁾ Bredig u. Müller v. Berneck, Ebenda 31 (1899) 250.

⁷⁾ Bredig u. Reinders, Ebenda 37 (1901) 823.

⁸⁾ Bredig u. Weinmayr, Ueber die minimale Schichtdicke des katalytisch wirkenden Quecksilbers, Boltzmann-Festschrift 1904, S. 839

peroxydzerersetzung auszuüben. Von den Metallen der Platingruppe soll nach Paal und Amberger¹⁾ das Osmium die stärkste katalytische Wirkung besitzen, da 0,0000000091 g des kolloidal gelösten Metalls das H_2O_2 noch sehr stark katalysieren.

Aber auch die Fermente, Säuren und Basen lassen sich bezüglich ihrer katalytischen Fähigkeiten den bisher erwähnten Kontaktsbstanzen würdig an die Seite stellen.

Wie O'Sullivan und Thompson²⁾ fanden, vermag die Invertase die 200000fache Rohrzuckermenge zu invertieren, und Hammarsten³⁾ konstatierte, daß eine gewisse Kaseinquantität durch eine 400000mal geringere Enzymmenge umgewandelt wird.

Ferner führte Smith⁴⁾ den Nachweis, daß sich in sauren Salzen noch 0,00000008 g Wasserstoffionen durch ihren Einfluß auf die Rohrzuckerinversion bei 100° bemerkbar machen, ein Empfindlichkeitsgrad, der noch übertroffen wird durch den Zerfall des Diazoessigesters, welchen Bredig und Fraenkel⁵⁾ zur Bestimmung der Wasserstoffionen benutzen, und Osaka⁶⁾ zeigte, daß sich eine Abnahme der Birotation einer etwa 5%igen Glukoselosung noch feststellen läßt bei einem Gehalt von 0,00000002 g Hydroxylionen im Kubikzentimeter.

Endlich finden sich im Bereich der negativen Katalyse nicht minder überraschende Resultate in Hinsicht auf die Minimalmenge der wirksamen Stoffe⁷⁾. Konstatierte doch Bigelow⁸⁾, daß bei der Oxydation des Natriumsulfits durch Sauerstoff eine merkliche Verlangsamung der Reaktion noch durch eine $\frac{1}{100000}$ normale Mannitlösung bewirkt wird.

Welche Bedeutung diese enorme Empfindlichkeit mancher Reaktionen gegenüber bestimmten katalytischen Einflüssen für den analytischen Nachweis der wirksamen Substanzmenge besitzt, sei an dieser Stelle nur eben berührt.

Mit dem Wesen der Katalyse ist diese erstaunliche Wirksamkeit aufs engste verknüpft; denn nur, wenn die Kontaktkörper gar

¹⁾ Paal u. Amberger, Ueber katalytische Wirkungen kolloidaler Metalle der Platingruppe, Bei d. chem. Ges. 40 (1907) 2201.

²⁾ O'Sullivan u. Thompson, Journ. Chem. Soc. Trans. 57 (1908) 926.

³⁾ Hammarsten, vgl. Oppenheimer, Fermente, 1908, S. 55.

⁴⁾ Smith, Zeitschr. f. physik. Chem. 25 (1898) 144, 223.

⁵⁾ Fraenkel, Zeitschr. f. physik. Chem. 60 (1907) 202.

⁶⁾ Osaka, Ebenda 35 (1900) 698.

⁷⁾ Siehe im Kapitel: Die negative Katalyse, S. 318, 321, 335, 363.

⁸⁾ Bigelow, Zeitschr. f. physik. Chem. 26 (1898) 493

nicht oder, was weit wahrscheinlicher ist, in ununterbrochener Regeneration infolge der besonderen Art des Reaktionsmechanismus katalytischer Prozesse an dem Vorgang teilnehmen, wird diese fabelhafte Wirksamkeit der minimalsten Spuren verständlich.

Trotzdem ist es jedoch, wie schon gesagt, nicht dieser Punkt, der Berzelius' Ansichten in einen prinzipiellen Gegensatz zu unseren modernen Anschauungen setzt. Weit wichtiger ist vielmehr ein anderes Moment, und das ist die Berücksichtigung des zeitlichen Faktors, welche der Berzeliiusschen Definition der Katalyse mangelt, während de Saussure viel früher an einer der später zu den katalytischen Prozessen gerechneten Reaktionen die Bedeutung eben dieses Faktors klar erkannt hatte¹⁾, und während Liebig²⁾, bewußt oder unbewußt, diese Auffassung de Saussures auf andere Katalysen übertrug. Berzelius glaubte, daß der Katalysator einen Vorgang, der ohne ihn nicht verlaufen würde, hervorrufe.

Wäre dies der Fall, dann müßte der Katalysator entweder der betreffenden Reaktion eine gewisse Energie liefern, die hinreichte, um den chemischen Prozeß einzuleiten³⁾, und diese Energie würde dann auf Kosten einer bestimmten Veränderung des Katalysators geleistet⁴⁾, oder aber der fragliche Prozeß könnte über das nötige Energiequantum zwar verfügen, aber eine Hemmung irgendwelcher Art würde dem natürlichen Ablauf der Reaktion entgegenstehen.

¹⁾ Loc. cit. historischer Teil S. 12, und im folgenden S 166, Fußnote 3.

²⁾ Liebig. Ann Chem. 30 (1839) 261.

³⁾ In dem Sinne ist wohl die folgende Definition der Katalyse von Stohmann, Zeitschr. f. Biol. 31 (1894) 364, Zeitschr. f. physik. Chem. (Ref.) 15 (1894) 705, aufzufassen: „Katalyse ist ein Bewegungsvorgang der Atome in den Molekülen stabiler Körper, welcher unter dem Hineintritt eines von einem anderen Körper ausgesandten Kraft erfolgt und unter Verlust von Energie zur Bildung stabiler Körper führt.“

⁴⁾ Nach Ipatiew's Anschauung über die Wirkungsweise der Katalysatoren (S 40) würde sich der Katalysator nicht selbst verändern müssen, um einer Reaktion die notwendige treibende Kraft zu erteilen. Er würde die letztere nur indirekt dadurch erhöhen, daß er als umformender Mechanismus die Wärmeenergie der Umgebung einem chemischen Prozeß zugute kommen läßt. Von anderen Hindernissen abgesehen, steht einer allgemeinen Anwendbarkeit dieser Hypothese jedoch, wie schon hervorgehoben wurde, der Umstand entgegen, daß eine Energielieferung von außen bei der Mehrzahl der Katalysen (Rohrzuckerinversion usw.) nicht annehmbar ist. Einen prinzipiellen Unterschied aber, z. B. bei der Aetherbildung unter dem Einfluß von Schwefelsäure und bei der Aetherbildung bei Ipatiew's pyrokatalytischen Versuchen, anzunehmen, ist nicht wohl angängig. (Ueber die Beziehung des Katalysators zur treibenden Kraft der Reaktion vergleiche weiter unten.)

Die erste Möglichkeit wird durch die Eigenschaft des Katalysators, unverändert aus der Reaktion hervorzugehen, von vornherein ausgeschlossen. Der Katalysator kann damit die Affinität einer Reaktion nicht beeinflussen, sonst würde ein Widerspruch mit dem zweiten Hauptsatz vorliegen, nach welchem die durch die maximale Arbeit bestimmte Affinität bei einem isothermen Prozeß nur von Anfangs- und Endzustand abhängt¹⁾. Die treibende Kraft eines chemischen Prozesses ist es also nicht, die durch den Kontaktkörper eine Veränderung erleidet.

Diskutieren wir nun die zweite Möglichkeit, durch welche ein Kontaktkörper imstande sein könnte, eine Reaktion, welche ohne denselben nicht verläuft, hervorzurufen.

Am anschaulichsten kann man sich die Sache versinnbildern, wenn man den Vorgang einer chemischen Reaktion mit dem Fließen eines Stromes vom höheren zum niedrigeren Orte vergleicht. Es ist nun nicht unter allen Umständen notwendig, daß sich der chemische Vorgang auch wirklich vollzieht, wenn die Bedingung des Reaktionsgefälles gegeben ist. Wie das Fließen eines Stromes, die Umwandlung von dessen potentieller Energie in kinetische, durch eine Schleuse verhindert werden kann, so könnte man sich auch chemische Hemmungen — Arretiervorrichtungen des Reaktionsmechanismus — ausdenken, die den chemischen Potentialabfall hemmen. Wie aber die Schleuse durch einen leichten Handgriff so gestellt werden kann, daß die ganze Flüssigkeitsmasse, je nach dem Gefälle und dem Widerstande der Strombahn, rascher oder langsamer vom höheren zum niederen Niveau hinabgleitet, so würde einer Kontaktsubstanz die Fähigkeit zukommen, die Arretiervorrichtung zu lösen und die Reaktion damit in Fluß zu bringen. Dieselbe würde dann mit einer Geschwindigkeit fortschreiten, welche einzig vom Gefälle und dem Widerstande der Reaktionsbahn abhängig ist.

Nach Berzelius' Definition würde also der Katalysator die Auslösung eines arretierten chemischen Vorgangs bewirken. Erfolgt die Auslösung nicht, so findet eine Reaktion niemals statt.

Unter dem Banne, daß die Katalyse eine Auslösungserscheinung sei, steht dann das ganze folgende Zeitalter. Dieser Ansicht war Helmholtz, der in seiner „*Erhaltung der Kraft*“ (1847, S. 25) von den Kontaktkörpern sagt, daß sie „*nur den Anstoß zur Tätigkeit der chemischen Verwandtschaft geben*“, und diese Anschauung vertrat ferner

¹⁾ Nernst, Theoretische Chemie, Stuttgart 1909, S. 25.

J. R. Mayer¹⁾, der gerade in diesem Punkt und in der Folgeerscheinung, daß die katalytische Kraft und die Größe ihrer Wirkungen in keinem Verhältnis zueinander stehen, das Wesentliche der Katalyse erblickt, während die speziell chemischen Gesichtspunkte für ihn völlig zurücktreten²⁾.

Das Proportionalitätsgesetz.

Es fragt sich nun, gibt es ein Kriterium dafür, ob man es bei den katalytischen Phänomenen tatsächlich mit einem „Hervorrufen“ von Reaktionen durch Auslösung „chemischer Spannkraft“ zu tun hat, oder als was sonst die Katalyse zu betrachten ist?

Wenn es sich um eine Auslösung handelt, dann muß es völlig gleichgültig sein, in wie großer Menge der Katalysator vorhanden ist, welcher diese Auslösung bedingt. Sobald nur ein bestimmter Schwellenwert bezüglich der wirksamen Menge überschritten ist, so muß es ohne Belang sein, wie groß der Ueberschuß des auslösenden Katalysators ist. Ein Kilogramm der Kontaksubstanz hätte demnach nicht mehr Erfolg als ein Milligramm oder eine noch viel geringere eben über dem wirksamen Minimalwert liegende Menge dieses Stoffes, gerade so, wie es auch beim Öffnen einer Schleuse einerlei ist, mit welcher Kraft der verstellende Handgriff, z. B. der Druck auf eine Feder, ausgeführt wird, vorausgesetzt, daß nur dem bestimmten, für die Verstellung notwendigen Minimum an Kraft Genüge geleistet ist.

Die Geschwindigkeit des abfließenden Stromes steht mit der Kraft, welche die Schleuse geöffnet hat, in keinem Zusammenhang, und ebenso würde die Geschwindigkeit des Verlaufes einer chemischen Reaktion völlig unabhängig sein von der Größe der auslösenden Kraft.

Diese Unabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Katalysatormenge, im Falle einer Auslösung, ist nun einer einfachen experimentellen Prüfung zugänglich. Man braucht ja nur verschiedene Quantitäten einer Kontaksubstanz dem betreffenden Reaktionsgemische zuzufügen und den Erfolg bei den verschiedenen Versuchen zu ver-

¹⁾ Siehe außer Mayers „Mechanik der Wärme“ auch dessen Abhandlung über den Zusammenhang von organischer Bewegung und Ernährung, 1845.

²⁾ So schreibt Mayer in seiner „Mechanik der Wärme“ (1867, S. 91): „Katalytisch heißt eine Kraft, sofern sie mit der gedachten Wirkung in keinerlei Größenbeziehung steht. Eine Lawine stürzt in das Tal; der Windstoß oder der Flügelschlag eines Vogels ist die katalytische Kraft, welche zum Sturze das Signal gibt und die ausgebreitete Zerstörung bewirkt. Das katalytische dieser Kraft bezieht sich zuallererst auf die Logik oder das Kausalgesetz, welches durch selbige paralytisiert wird.“

gleichen. Da hat sich nun aber ergeben, daß es keineswegs gleichgültig ist, in wie großer Menge der verwendete Katalysator vorhanden sei. Im Gegenteil: Es stellte sich heraus, daß der Einfluß auf die Geschwindigkeit der Reaktion mit steigenden Quantitäten des Kontaktkörpers zunimmt, und zwar wächst die Geschwindigkeit meist in unverkennbarer Gesetzmäßigkeit mehr oder weniger proportional der zugesetzten Katalysatormenge¹⁾.

Ostwald²⁾ zeigte, daß die Beschleunigung, welche die freie Chromsäure (CrO_3) auf die Reaktion zwischen Bromsäure und Jodwasserstoff ausübt, proportional ist der zugesetzten Chromsäuremenge, und Ostwald³⁾ war es auch, der bei der Spaltung des Methylacetats und der Rohrzuckerinversion unter dem Einfluß starker Säuren auf eine derartige angenäherte Proportionalität zwischen der Geschwindigkeitskonstante und der Konzentration der katalysierenden Wasserstoffionen⁴⁾ hinwies, und Trevor⁵⁾ und Palmaer⁶⁾ konstatierten die nämliche Eigentümlichkeit bei der Rohrzuckerinversion. So fand Palmaer für verschiedene Säurekonzentrationen⁷⁾ C die folgenden zugehörigen Werte für die Geschwindigkeitskonstante k ⁸⁾ (siehe Tabelle S. 141):

Es basiert auf dieser Proportionalität die Hoffmannsche Methode⁹⁾ zur Bestimmung der freien Säure im Magensaft,

¹⁾ Siehe über dieses Proportionalitätsgesetz und die Abweichungen von demselben auch Duclaux, *Traité de microbiologie* 2, chap. 9; Oppenheimer, *Elemente*, 1903, S. 56 ff.

²⁾ Ostwald, vgl. S. 142, Fußnote 1, siehe auch Jahresber. d. Chem. 1888, 49.

³⁾ Derselbe, *Journ. f. prakt. Chem.* [N. F.] 28 (1898) 449; *Lehrbuch* [2] 2, 206.

⁴⁾ Vgl. darüber auch Cohen, *Vorträge für Aerzte* S. 134—141, 158; siehe ferner Nernst, *Theoretische Chemie*, 1909, S. 551 ff.

⁵⁾ Trevor, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 10 (1892) 830.

⁶⁾ Palmaer, *Ebenda* 22 (1897) 504.

⁷⁾ Bei starken Säuren kann man infolge ihrer vollständigen Dissoziation (Dissoziationsgrad $\alpha = 1$) bei den in Frage kommenden Verdünnungen an Stelle der Konzentration der Wasserstoffionen einfach diejenige der Säuren setzen. Bei den übrigen Säuren dagegen wird der dadurch bewirkte Fehler natürlich um so größer, je weniger die betreffende Säure in die wirksamen H-Ionen und den unwirksamen Rest gespalten ist. $C_H = C_S \alpha$, wenn C_H die Konzentration der Wasserstoffionen, C_S diejenige der Säure und α den Dissoziationsgrad bedeutet.

⁸⁾ Die Konstanz des Quotienten $\frac{k}{C}$ in der dritten Kolonne beweist die vollkommene Proportionalität.

⁹⁾ Hoffmann, *Zentralbl. f. klin. Med.* 1889, 793, 1890, 521; *Schmidts Jahrb.* 1892, 238, 263, Cohen, *Vorträge üb. physik. Chem. f. Aerzte*, Leipzig 1900, S. 19.

C	k	$\frac{k}{C}$
0,00995	0,001883	0,186
0,00704	0,001808	0,186
0,00500	0,000925	0,186
0,00206	0,000879	0,184
0,00089	0,000188	0,185

eine Methode, die auf einen Vergleich hinausläuft zwischen der Inversionsgeschwindigkeit, welche der betreffende Magensaft bewirkt, und der Inversionsgeschwindigkeit unter dem Einfluß des gleichen Volumens einer Salzsäurelösung von bekannter Konzentration. Und es basiert hierauf ferner die Methode, welche Cohnheim¹⁾ anwandte, um das Salzsäurebindungsvermögen der Albumosen festzustellen. Auch diese beruht auf einem Vergleich der Inversionsgeschwindigkeit des Rohrzuckers in salzsauren Albumoselösungen und in Salzsäurelösungen von bekanntem Gehalt²⁾. Ebenso ergab sich nach Reinders³⁾ direkte Proportionalität zwischen der Geschwindigkeitskonstante und der Säuremenge bei dem monomolekularen Vorgang der Umlagerung der zusammengesetzten Diazoamide in die isomeren Amidoazokörper.

Feiner führen sich auf die Proportionalität zwischen der Menge der abdissoziierten Wasserstoffionen und der Reaktionsgeschwindigkeit die starken Verschiedenheiten zurück, welche Turbaba⁴⁾ bei dem katalytischen Zerfall des Paraldehyds in Aldehyd unter dem Einfluß von Säuren feststellte. Diese Verschiedenheiten waren übereinstimmend mit denjenigen, welche sich bei der Rohrzuckerinversion und Esterkatalyse durch Säuren ergeben hatten. Durch die grundlegenden Untersuchungen von Ostwald⁵⁾ und Arrhenius⁶⁾ ist aber für die

¹⁾ Cohnheim, Zeitschr. f. Biol. 33 (1896) 489.

²⁾ Die Inversionsgeschwindigkeit muß natürlich in den salzsauren Albumoselösungen um so größer sein, je mehr freie Salzsäure noch vorhanden ist, je geringer also das Salzsäurebindungsvermögen der gelösten Albumosen ist. Umgekehrt ließe sich bei bekanntem Salzsäurebindungsvermögen dieser oder anderer Substanzen eine quantitative Bestimmungsmethode derselben auf die Geschwindigkeit gründen, mit welcher der ungebundene Säureüberschuß Rohrzucker invertiert oder Methylacetat katalysiert.

³⁾ Reinders, Rec. trav. chim. Pays-Bas 15 (1896) 230.

⁴⁾ Turbaba, Zeitschr. f. Elektrochem. 8 (1902) 70.

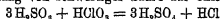
⁵⁾ Ostwald, Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 30 (1884) 93; siehe ferner Ebenda 29 (1884) 8 u. 81 (1885) 815.

⁶⁾ Arrhenius, Lehrbuch d. Elektrochem. S 173; Zeitschr. f. physik. Chem. 4 (1889) 226.

letztgenannten Reaktionen der völlige Parallelismus zwischen der katalytischen Beschleunigung und dem ebenfalls durch den Dissoziationsgrad bedingten Wert der elektrischen Leitfähigkeit gezeigt worden:

Katalysierende Säure	k-Zucker	k-Ester	Δ Leitfähigkeit
Salzsäure	100	100	100
Salpetersäure	100	92	100
Chlorsäure	104	94	100
Benzolsulfosäure	104	99	—
Trichloressigsäure	75	68	—
$\frac{1}{2}$ Schwefelsäure	54	55	59,5
Dichloressigsäure	27	28	28
Oxalsäure	19	18	20
Monochloressigsäure	5	4	6,4
Ameisensäure	1,5	1,3	2,3
Essigsäure	0,9	0,8	0,7

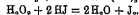
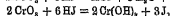
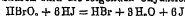
Dieselbe Reihenfolge hat sich überhaupt in allen Fällen herausgestellt, bei welchen die Säuren als solche wirksam sind¹⁾. So z. B. bei der Einwirkung von schwefliger Säure auf Chlorsäure:



und bei der von Landoldt²⁾ studierten Beschleunigung der Reaktion zwischen schwefliger Säure und Jodsäure.

Eine für die größten Verdünnungen noch gültige Proportionalität zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und der Konzentration der katalysierenden Wasserstoffionen, die noch dort gute Dienste zu leisten vermag, wo die Inversionsmethode oder die Esterkatalyse nicht mehr ausreicht, ist dann ferner von Bredig und Fränkel³⁾ bei der Zersetzung des Diazoessigesters nachgewiesen worden. Ebenso konsta-

¹⁾ Ostwald, Ueber Oxydations- und Reduktionsvorgänge, Zeitschr. f. physik. Chem. 2 (1888) 127. Die von Ostwald hier besonders berücksichtigten Oxydationsbeschleunigungen durch Säuren sind die folgenden Oxydationen des Jodwasserstoffs:



Diese Reaktionen wurden durch Zusatz von Säuren entsprechend deren elektrolytischer Dissoziation beschleunigt. Siehe ferner v. Oettingen, Zeitschr. f. physik. Chem. 33 (1902) 1.

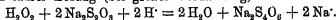
²⁾ Landoldt, Ueber die Zeitdauer der Reaktion zwischen Jodsäure und schwefliger Säure, Sitzungsber. d. kgl. preuß. Akad. d. Wissensch. zu Berlin 1885, 198, 249, 1886, 1007, 1887, 21; Ber. d. chem. Ges. 20 (1887) 745; Zeitschr. f. physik. Chem. 1 (1887) 193.

³⁾ Fränkel, Zur chemischen Kinetik des Diazoessigesters, Zeitschr. f. physik. Chem. 60 (1907) 202.

tierten Bredig und Walton¹⁾ bei der Zersetzung des Wasserstoffperoxyds unter dem Einfluß von Jodionen, daß die Geschwindigkeitskonstante der Jodionkonzentration direkt proportional ist, wie dies aus der folgenden Tabelle hervorgeht:

C_{KJ} ²⁾	k	$\frac{k}{C_{KJ}} = \frac{k}{C_J}$
0,00899	0,00945	1,35
0,01032	0,01393	1,35
0,02065	0,02787	1,35
0,02317	0,03088	1,33
0,03082	0,04100	1,33
0,03684	0,04761	1,29

Eine ebensolche Abhängigkeit von der Konzentration des katalysierenden Jodions fanden Harcourt und Esson³⁾, Ostwald⁴⁾ und Brode⁵⁾ bei der Reaktion zwischen Natriumthiosulfat und Jodwasserstoff in saurer Lösung (bei großer Verdünnung):



Bredig war es ebenfalls, der in Gemeinschaft mit Stern⁶⁾ die Benzoinbildung als eine Cyanionenkatalyse erkannte, deren Geschwindigkeit proportional ist der Äquivalentkonzentration der vorhandenen stark ionisierten Cyanverbindung

Wie die Wasserstoff-, Jod- und Cyanionen vermögen auch die Hydroxylionen nach Maßgabe ihrer Konzentration manche Reaktion zu beschleunigen.

Koelichen⁷⁾ zeigte, daß die Spaltung des Diacetonalkohols in

¹⁾ Bredig u. Walton, Die Jodionenkatalyse des Wasserstoffperoxyds, Zeitschrift f. Elektrochem. 9 (1903) 114; Walton, Zeitschr. f. physik. Chem. 47 (1904) 184.

²⁾ In Grammolekülen pro Liter. Da der Dissoziationsgrad α der Alkalijodide bei den gegebenen Verdünnungen = 1 ist, so kann man $C_{KJ} = C_J$ setzen ($C_J = C_{KJ} \cdot \alpha$). Bei unvollständig dissoziierten Jodiden, wie z. B. CdJ_2 , wird dagegen die Konstante in der letzten Kolonne nicht durch $\frac{k}{C_{CdJ_2}}$, sondern durch

$$\frac{k}{C_{CdJ_2} \cdot \alpha} = \frac{k}{C_J} \text{ gegeben.}$$

³⁾ Harcourt u. Esson, Phil. Trans. 157 (1867) 117.

⁴⁾ Ostwald, Lehrbuch d. allg. Chem. [2] 2, 204.

⁵⁾ Brode, Zeitschr. f. physik. Chem. 37 (1901) 305.

⁶⁾ Stern, Die chemische Kinetik der Benzoinsynthese (Cyanionenkatalyse), Zeitschr. f. physik. Chem. 50 (1905) 513, siehe ferner Lapworth, Journ. Chem. Soc. Trans. 83 (1903) 995.

⁷⁾ Koelichen, Die chemische Dynamik der Acetonkondensation, Zeitschr. f. physik. Chem. 33 (1900) 129.

Aceton, sowie der reziproke Vorgang, der Uebergang des Acetons in Diacetonalkohol¹⁾, mit einer Geschwindigkeit verläuft, die der vorhandenen Hydroxylkonzentration proportional ist.

Osaka²⁾ stellte die nämliche Proportionalität für die beschleunigende Wirkung dieser Ionen auf die Abnahme der Biorotation der Glukose fest, und Winther³⁾ fand, daß die Racemisierungsgeschwindigkeit des Hyoscyamins nahezu proportional der OH-Konzentration der Lösung ist.

Da also das Hydroxylum das katalytisch wie chemisch wirksame Prinzip der Basen vorstellt, so muß der Dissoziationsgrad der Base ausschlaggebend für deren Einfluß sein.

Für die Spaltung und Synthese des Diacetonalkohols ordneten sich daher, wie Koelichen fand, die Basen in der Reihenfolge ihrer elektrischen Leitfähigkeit⁴⁾, und eine analoge Reihe hatten schon im Jahre 1888 Will und Bredig⁵⁾ für die Umlagerung von Hyoscyamin in Atropin durch Basen nachgewiesen. Proportionalität zwischen Katalysatormenge und Geschwindigkeitskonstante konstatierten ferner Goldschmidt und Reinders⁶⁾ bei der Umlagerung des Diazoamidobenzols in Amidoazobenzol unter dem Einfluß des salzsauren Anilins; Ernst⁷⁾ fand die nämliche Beziehung zwischen Geschwindigkeit und Katalysatormenge bei der Knallgasvereinigung durch kolloidales Platin, und eine angenäherte Proportionalität konstatierte Price⁸⁾ bei der Reaktion zwischen Jodkalium und Kaliumpersulfat bezüglich der Reaktionsbeschleunigung und der Größe des Zusatzes von Eisensulfat und Kupfersulfat, wie auch Brode⁹⁾ bei der Einwirkung von Jodwasserstoff auf Wasserstoffperoxyd zeigte, daß die erhaltene Beschleunigung der Konzentration der katalysierenden Molybdän- oder Wolframsäure oder auch des Eisensulfates proportional ist.

Wie Goldschmidt und Larsen¹⁰⁾ fanden, gilt das Propor-

¹⁾ Die Umwandlung wurde von Koelichen dilatometrisch verfolgt

²⁾ Osaka, Zeitschr. f. physik. Chem. 35 (1900) 661.

³⁾ Winther, Studien über katalytische Racemisierung, Ebenda 56 (1906) 465, 719.

⁴⁾ Ostwald, Journ. f. prakt. Chem. 38 (1886) 352; Bredig, Zeitschr. f. physik. Chem. 13 (1894) 289

⁵⁾ Will u. Bredig, Ber. d. chem. Ges. 21 (1888) 2777.

⁶⁾ Goldschmidt u. Reinders, Ebenda 29 (1896) 1372.

⁷⁾ Ernst, Zeitschr. f. physik. Chem. 37 (1901) 464.

⁸⁾ Price, Zeitschr. f. physik. Chem. 27 (1898) 474.

⁹⁾ Brode, Ebenda 37 (1901) 257.

¹⁰⁾ Goldschmidt u. Larsen, Ueber die katalytische Wirkung von Metallchloriden, Ebenda 48 (1904) 424

tionalitätsgesetz ferner bei der Chlorierung des Nitrobenzols in Gegenwart von Zinnchlorid, Aluminiumchlorid oder Eisenchlorid, und dasselbe ist der Fall für die Einwirkung dieser Katalysatoren auf die später zu behandelnde Friedel-Craftsche Reaktion. Ebenso fand Slator¹⁾ die Chlorierungsgeschwindigkeit des Benzols proportional der Konzentration des katalysierenden Zinnchlorids und Eisenchlorids.

Endlich lassen auch eine Anzahl Fermentreaktionen Proportionalität zwischen der Geschwindigkeit und der Konzentration des katalysierenden Enzyms erkennen²⁾, obgleich hier häufig komplizierende Momente einen Einblick in die zugrunde liegende Gesetzmäßigkeit erschweren und ungeeignete Rechenmethoden³⁾ die Uebersicht noch schwieriger machen.

Bei der Wirkung der Invertase auf die Rohrzuckerinversion konnten O'Sullivan und Thompson⁴⁾ eine solche Proportionalität für die maximale Enzymwirkung⁵⁾ nachweisen. Denn sie fanden, daß die Zeiten, in welchen sich gleiche Mengen Zucker umgewandelt hatten, umgekehrt proportional den entsprechenden Invertasemengen waren. Ferner verhalten sich nach Duclaux⁶⁾, Lörcher⁷⁾ u. a. die Koagulationszeiten der Milch den verwendeten Labmengen umgekehrt proportional, wenigstens innerhalb zweier Grenzwerte für das Verhältnis zwischen der Milch und Fermentquantität⁸⁾. Diese letztere

¹⁾ Slator, Zeitschr. f. physik. Chem. 45 (1908) 518.

²⁾ Siehe über den Einfluß der Enzymmenge auf die Geschwindigkeit: Oppenheimer, Fermente S. 58, 60, 100, 146, 148, 161, 182, 205; Duclaux, *Traité de microbiologie* 2 (1899) 155, Lintner, *Journ. f. prakt. Chem.* [N. F.] 34 (1886) 978; Tammann, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 18 (1895) 440; Friedenthal, *Zentralbl. f. Biol.* 13 (1899) 481.

³⁾ Siehe darüber Bredig, welcher in seiner Abhandlung: „Die Elemente der chemischen Kinetik“, *Erg. d. Physiol.* 1 (1902) 187 u. 188, darauf hinweist, daß sich in der Literatur häufig der Fehler findet, daß für verschiedene Enzymmengen nicht die Zeiten miteinander verglichen worden sind, welche zur Erzielung einer gleichen chemischen Wirkung notwendig sind, sondern vielmehr die in gleichen Zeiten umgesetzten Substanzmengen. Diese letztere Vergleichsmethode führt aber auf viel kompliziertere Beziehungen (siehe auch weiter unten). Deswegen nimmt Duclaux, *Traité de microbiologie* 2 (1899) 161, die für einen gleichen Umsatz erforderlichen Zeiten und nicht umgekehrt als rationelle Vergleichsmethode an.

⁴⁾ O'Sullivan u. Thompson, *Journ. Chem. Soc. Trans.* 57 (1890) 926.

⁵⁾ Die maximale Wirkung erlangt das Enzym bei Zusatz einer Spur Saure.

⁶⁾ Duclaux, *Traité de microbiologie* 2 (1899) 163.

⁷⁾ Lörcher, *Pflügers Archiv* 69 (1897) 141.

⁸⁾ Die Milchquantität darf nicht mehr als das 12000fache und nicht weniger als das 2000fache der Labmenge ausmachen.

Einschränkung haben auch A. Mayer und Peters¹⁾ behauptet, während Fuld²⁾ dieselbe bestreitet. Ebenso ist die Geschwindigkeit, mit welcher sich Salizylaldehyd unter dem Einfluß der Leberaldehydase oxydiert, proportional der Konzentration der letzteren, wie Medwedew³⁾ gefunden hat. Des weiteren zeigte Stade⁴⁾, daß die Geschwindigkeit der Spaltung von gut emulgiertem Fett durch das Magensteapsin der Fermentmenge direkt, der abgespaltenen Fettsäurequantität dagegen umgekehrt proportional ist.

Die nämliche, fast völlige Proportionalität zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Fermentmenge wiesen Kastle und Löwenhart⁵⁾ bei der Spaltung des Äthylbutyrats durch Lipase nach, und Slator⁶⁾ zeigte für die alkoholische Gärung mittels Hefe, Schade⁷⁾ für die analoge Zuckerersetzung mittels Alkali, daß auch hier Proportionalität zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Katalysatorkonzentration besteht.

Katalytische Gesetzmäßigkeiten bei polymolekularen Reaktionen.

Bei den erwähnten Reaktionen handelt es sich im allgemeinen um monomolekulare Vorgänge, welche das größte Kontingent der katalytischen Prozesse stellen. Daneben existieren jedoch zweifellos auch polymolekulare Reaktionen⁸⁾, die einer katalytischen Beeinflussung zugänglich sind, und es fragt sich nun, ob sich die einfache Proportionalität zwischen Katalysatormenge und Beschleunigung auch bei diesen Reaktionen bestätigt findet, oder ob hier eine andere Gesetzmäßigkeit zutage tritt.

Es war zuerst Magnanini⁹⁾, der bei der Reaktion zwischen Jodwasserstoff und Bromsäure bei Gegenwart von Säuren eine viel schnellere Zunahme der Beschleunigung entdeckte, als dem einfachen Proportionalitätsgesetz entspricht, und zwar stellte sich heraus, daß

¹⁾ Siehe Literatur bei Oppenheimer, Fermente, 8. Aufl., 1909, S. 148, 286 ff.

²⁾ Fuld, Hofmeisters Beitr. z. chem. Physiol. u. Path. 2 (1902) 169.

³⁾ Medwedew, Archiv d. ges. Physiol. 81 (1900) 558.

⁴⁾ Stade, Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 3 (1902) 291.

⁵⁾ Kastle u. Löwenhart, Amer. Chem. Journ. 24 (1900) 491.

⁶⁾ Slator, Trans. Chem. Soc. 89 (1906) 181.

⁷⁾ Schade, Zeitschr. f. physik. Chem. 57 (1907) 1.

⁸⁾ D. h. solche Reaktionen, bei welchen sich nicht nur ein einziges, sondern zwei oder mehrere Moleküle verwandeln.

⁹⁾ Magnanini, Gaz. chim. ital. 20 (1890/91) 390. Ueber die Reaktion zwischen Chlorsäure und Jodwasserstoff siehe Cræe, Chem. News 88 (1903) 276.

die Reaktionsgeschwindigkeit proportional dem Quadrat der Konzentration der katalysierenden Wasserstoffionen ist. Und zu dem nämlichen Resultat führten auch die Untersuchungen von Kahlenberg¹⁾ bezüglich des Einflusses der Salzsäure auf die Reaktion zwischen Zinnchlorür und Eisenchlorid. Ferner zeigten Nernst und Hohmann²⁾, daß die Bildung sowohl als auch der Zerfall der Ester aus Amylen und Säuren dem Quadrat der Säurekonzentration entsprechend katalysiert wird. Auch die Geschwindigkeit der Chlorierung und Bromierung des Benzols ist nach Slator³⁾ dem Quadrat des katalysierenden Jodchlorids oder Jodbromids proportional. Endlich hat Dushman⁴⁾ bei der Reaktion zwischen Jodsäure und Jodwasserstoff gefunden, daß die Reaktionsgeschwindigkeit in Gegenwart eines Ueberschusses von Jod proportional ist der zweiten Potenz des Wasserstoffs, und eine analoge Gesetzmäßigkeit konstatierten Ralph und de Lury⁵⁾ für die Oxydation von Jodkalium durch Kaliumbichromat und Schwefelsäure, wo sich die Geschwindigkeit als proportional dem Quadrat der Säurekonzentration erwies.

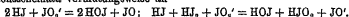
Es ist das große Verdienst von Noyes⁶⁾, auf die Bedeutung dieses Punktes hingewiesen zu haben. Auch hebt Noyes hervor, daß ein solches Gesetz gelten müsse, wenn das Wesen der Katalyse in einer Vermehrung der Reaktionsfähigkeit der einzelnen reagierenden Substanzen besteht. Handelt es sich z. B. um die Biomsäure-Jodwasserstoffreaktion, so würden in neutraler Lösung die BrO_3^- - sowie die J' -Ionen aus irgendeinem Grunde keine, resp. nur eine sehr geringe Reaktionsfähigkeit gegeneinander aufweisen⁷⁾. Durch Zusatz von Säure wird diese Reaktionsfähigkeit für beide Kompo-

¹⁾ Kahlenberg, Journ. Amer. Chem. Soc. 16. 314

²⁾ Nernst u. Hohmann, Zeitschr. f. physik. Chem. 11 (1898) 352.

³⁾ Slator, Ebenda 45 (1903) 513

⁴⁾ Dushman, Journ. physical Chem. 8 (1904) 453, nimmt die folgenden Reaktionsschemata vermutungsweise an:



⁵⁾ Ralph u. de Lury, Journ. physical Chem. 7 (1903) 239

⁶⁾ Noyes, Ebenda 19 (1896) 599.

⁷⁾ Noyes drückt sich in der Weise aus, daß sich die Ionen in einem solchen „energetischen Zustand befinden, daß sie keine Reaktionsfähigkeit gegeneinander haben, und daß durch Säurezusatz wegen Änderung der Energieverhältnisse zu jeder Ionengattung eine bestimmte Reaktionsfähigkeit dem aktiv gewordenen Teil den anderen gegenüber erteilt wird“.

Es kann die energetische Betrachtungsweise von Noyes gewissermaßen als Gegenstück zu der atomistischen Vorstellung von Raschig über die Formänderung der Moleküle angesehen werden.

nenten aufgehoben, und da also die reagierenden Substanzen durch den Katalysator beeinflusst werden und nicht unmittelbar deren gemeinsame Reaktion, so muß die resultierende **Geschwindigkeit dem Quadrat der Konzentration der katalysierenden Wasserstoffionen proportional** sein, statt der ersten Potenz, wie es der Fall wäre, wenn der Katalysator nur auf die gemeinsame Reaktion einwirken würde.

Es ist damit jedoch nicht gesagt, daß dieses Verhalten für alle bimolekularen Vorgänge typisch sein müsse. Denn genau so gut kann nur eine der beteiligten Molekülkategorien so beschaffen sein, daß ihre Reaktionsfähigkeit gegenüber der anderen erhöht wird, während diese letztere sich dem Einfluß des Katalysators völlig entzieht.

Zu dieser Kategorie gehören diejenigen bimolekularen Reaktionen, bei welchen sich eine einfache Proportionalität zwischen der Geschwindigkeitskonstante und der Katalysatormenge ergeben hat, wie dies bei der von Goldschmidt und Sunde¹⁾ studierten bimolekularen Reaktion zwischen Nitrokörpern und Zinnchlorür der Fall ist.

Zwischen dem einen Extrem, wo beide Reagentien gleichmäßig durch den Katalysator beeinflusst werden, und dem anderen Extrem, wo die katalytische Wirkung auf eine der Komponenten Null ist, könnten dann noch mannigfache Variationen liegen, die durch eine ungleiche Beeinflussung der beiden Molekülkategorien durch den Katalysator bedingt werden.

Je nachdem die katalytische Einwirkung auf die beteiligten Stoffe sich mehr dem einen oder mehr dem anderen Grenzfall nähert, würde die erhaltene Beschleunigung mehr oder weniger größer sein, als der ersten Potenz der Katalysatormenge entspricht, ohne jedoch die der quadratischen Konzentration zugehörigen Werte zu erreichen. Hierher gehören die Abweichungen von der einfachen Proportionalität, welche Goldschmidt und Sunde bei der Reduktion des o-Nitrobenzaldehyds und der p-Nitrobenzolsulfosäure durch Zinnchlorür bei Gegenwart größerer Salzsäurekonzentrationen konstatierten. Anderseits stieß Herzog²⁾ auch bei einer monomolekularen Reaktion auf eine quadratische Beziehung zwischen der Geschwindigkeitskonstante und der katalysierenden Enzymmenge und zwar bei der Spaltung von

¹⁾ Goldschmidt u. Sunde, Reduktion von Nitrokörpern durch Zinnhalogenüre, Zeitschr. f. physik. Chem. 56 (1906) 1.

²⁾ Herzog, Ueber alkoholische Gärung, Zeitschr. f. physiol. Chem. 37 (1902/03) 149.

Traubenzucker und Fruchtzucker in Gegenwart von Zym¹⁾. Zwei weniger durchsichtige Fälle seien hier außerdem genannt. Roebuck²⁾ zeigte für die Reduktion der Arsensäure durch Jodwasserstoff in Gegenwart von Schwefelsäure, daß die Reaktionsgeschwindigkeit bei konzentrierter Schwefelsäure viel rascher wächst, als der Proportionalität entspricht, während bei verdünnter Schwefelsäure fast genaue Proportionalität herrscht. Ferner beobachtete Bray³⁾, daß bei Lösungen, welche Jodkalium, Kaliumchlorat und Salzsäure enthalten⁴⁾, neben einer quadratischen Abhängigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration eine Beziehung zur Jodidkonzentration in der Weise besteht, daß eine Vermehrung des Jodids zuerst eine Abnahme, dann aber eine lineare Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit bedingt.

Wie aus dem vorausgegangenen ersichtlich ist, treten schon bei bimolekularen Reaktionen verschiedenartige Einflüsse des Katalysators auf die reagierenden Körper sehr häufig zutage. Noch viel mehr muß dies bei tri- oder gar quadrimolekularen Vorgängen, besonders wenn alle beteiligten Moleküle ungleichartig sind, der Fall sein. Diesem Umstand ist es wohl zuzuschreiben, daß bis jetzt kein Fall einer trimolekularen Reaktion bekannt geworden ist, bei welchem im Sinne der Noyesschen Theorie die Geschwindigkeitskonstante proportional der dritten Potenz der Katalysatormenge wäre⁵⁾

¹⁾ Zymⁱⁿ wird durch Töten von Hefe mit Aceton erhalten und repräsentiert ein ziemlich gäkräftiges Handelsprodukt.

²⁾ Roebuck, Journ. physical Chem. 6 (1902) 365.

³⁾ Bray, Ebenda 7 (1903) 92.

⁴⁾ Wahrscheinlich infolge des Verlaufs zweier Reaktionen nebeneinander (siehe in diesem Kapitel weiter unten)

⁵⁾ Brode, Zeitschr. f. physik. Chem. 49 (1904) 208, betont übrigens, daß überhaupt Reaktionen dritter und höherer Ordnung nicht mit Sicherheit gefunden sind. Hieraus, wie aus dem Faktum, daß man Reaktionen erster Ordnung, die keinen Katalysator besitzen, nicht kennt, zieht er den Schluß, daß sich höhere molekulare Prozesse, deren Konstanten nicht auf bimolekulare Vorgänge stammen, durch Annahme von Zwischenreaktionen auf solche reduzieren lassen. Der höchst molekulare, gründlich studierte Vorgang ist die Reaktion zwischen Chlorsäure und Salzsäure, für welche Luther und Dougall, Zeitschr. f. physik. Chem. 62 (1908) 191, einen Reaktionsverlauf achter Ordnung annehmen, gemäß der Gleichung $2\text{ClO}_3 + 2\text{Cl} + 4\text{H} = 2\text{ClO}_2 + \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. (Da Chlor die Reaktion sehr stark hemmt, wächst die Totalgeschwindigkeit beim Durchleiten eines Luft- oder Stickstoffstromes.) Selbst die Existenz einer noch höheren molekularen Reaktion ist behauptet worden, indem Storch, Zeitschr. f. physik. Chem. 19 (1896) 1, die Wasserbildung aus den Elementen bei feuchtem Knallgas als Reaktion neunter Ordnung, die Wasserbildung aus trockenem Knallgas sogar als Reaktion zwölfter Ordnung ausspricht. Es hat diese Annahme jedoch wenig Wahrscheinlichkeit für sich.

Die überaus wechselnden Resultate, welche die Untersuchung der Knallgaskatalyse bei Gegenwart verschiedener Kontaktsubstanzen¹⁾ ergeben hat, zeigen, wie sich unter solchen Umständen das Abhängigkeitsverhältnis komplizieren kann²⁾ Auch die Abweichungen vom einfachen Proportionalitätsgesetz, wie sie monomolekulare Reaktionen aufweisen (so Rohrzuckerinversion und Esterkatalyse in konzentrierter Lösung und auch andere Vorgänge, bei welchen sich außer der betreffenden Molekülgattung auch noch die Moleküle der Lösung beteiligen), führt Noyes darauf zurück, daß sowohl die Reaktionsfähigkeit des Zuckers wie diejenige des Wassers der Säuremenge proportional zunehme, während Arrhenius³⁾ zur Erklärung des Umstandes, daß unter dem Einfluß konzentrierterer Säurelösungen (über 0,1 norm.) die Reaktionsgeschwindigkeit mehr wächst, als der Proportionalität der Wasserstoffionenmenge entspricht, eine Doppelwirkung der Wasserstoffionen annimmt, nämlich eine direkte, invertierende und eine die Menge des aktiven Rohrzuckers beeinflussende⁴⁾.

Die von Bredig und Müller v. Berneck⁵⁾, Bredig und Ikeda⁶⁾, Bredig und Reinders⁷⁾ sowie Senter⁸⁾ festgestellte Tatsache, daß die Zersetzungsgeschwindigkeit des Wasserstoffperoxyds durch kolloidales Platin, Gold oder Hamase schneller wächst, als der Menge des betreffenden Katalysators entspricht, läßt sich dagegen nicht gemäß der Noyesschen Anschauung deuten, da das Lösungswasser bei der Wasserstoffperoxydkatalyse im Gegensatz zu der Rohrzuckerinversion an der Reaktion selbst keinen Anteil hat, und noch weniger läßt sich Noyes' Auffassung auf eine Anzahl anderer Katalysen anwenden, wo die Beschleunigung der Reaktion langsamer erfolgt, als dem Proportionalitätsgesetz entspricht.

So wächst nach Schilow⁹⁾ die Beschleunigung der Reaktion

¹⁾ Vgl. Ernst, loc. cit. S. 144, Fußnote 7, und Bodenstein, Rowe, Bone u. Wheeler, loc. cit. S. 92, Fußnote 4.

²⁾ Die Resultate werden bei dem vorliegenden Beispiel auch noch durch die Heterogenität des Systems kompliziert.

³⁾ Arrhenius, Ueber die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Inversion von Rohrzucker durch Säuren, Zeitschr. f. physik. Chem. 4 (1899) 226.

⁴⁾ Siehe darüber auch im vorigen Kapitel S. 103.

⁵⁾ Bredig u. Müller v. Berneck, Ueber anorganische Fermente, Zeitschr. f. physik. Chem. 31 (1899) 255.

⁶⁾ Bredig u. Ikeda, Ebenda 37 (1901) 1.

⁷⁾ Bredig u. Reinders, Ebenda 37 (1901) 323.

⁸⁾ Senter, Ebenda 51 (1905) 705.

⁹⁾ Schilow, Ebenda 27 (1898) 518.

zwischen Kaliumbromat und Jodwasserstoff durch Molybdänsäure¹⁾ langsamer als die Katalysatormenge²⁾. Eine analoge Verlangsamung und zwar infolge eines Eisenzusatzes beobachtete Brode³⁾ bei der Einwirkung des Kupfersulfats auf die Reaktion zwischen Jodwasserstoff und Wasserstoffperoxyd. Auch de la Croix⁴⁾ hat bei seiner Untersuchung über den Einfluß der Verdünnung auf die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen gefunden, daß die Geschwindigkeit der Umsetzung des Acetamids in Gegenwart von Säuren geringer ist, als der Saurekonzentration entspricht. Hierhergehörige Beispiele liefern ferner die fermentativen Prozesse⁵⁾.

¹⁾ Ueber dieselbe Reaktion, aber katalysiert durch Chromsäure, siehe Clark, Journ. physical Chem. 11 (1907) 858, und a. a. O. in der vorliegenden Arbeit

²⁾ Für Kaliummolybdat ist Schilow der Ansicht, daß eine logarithmische Abhängigkeit vorliege.

³⁾ Brode, loc. cit. S. 143, Fußnote 5.

⁴⁾ de la Croix, Journ. f. prakt. Chem. [N F.] 29 (1884) 478

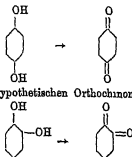
⁵⁾ Ein prinzipieller Unterschied zwischen der Wirkung anorganischer Katalysatoren und derjenigen der Enzyme besteht nicht, dies zeigen die ausgezeichneten Untersuchungen von Bredig und seinen Mitarbeitern [loc. cit. u. Bredig, Anorganische Fermente; siehe auch Bredigs Antwort, Biochem. Zeitsch. 15 (1907) 184, auf eine Arbeit von Bokorny, Ueber die Kontaktreaktion in der biologischen Chemie, Ebenda 12 (1907) 189 31, 1] Senter, Liebermann, Schade usw. Bei von Oppenheimer, Münchener med. Wochenschr. 16 (1901) 625, geäußerte Einwand gegen die Auffassung der Enzyme als Katalysatoren, der sich darauf stützt, daß die Enzyme von der lebenden Zelle sezerniert werden, ist nicht stichhaltig, da für die katalytische Natur eines Agens seine Herkunft völlig gleichgültig ist. Keine Definition und kein Gesetz der Katalyse kümmert sich darum, woher der Katalysator stammt. Ebenso wenig setzt die Spezifität der Fermentwirkungen dieselben in einem prinzipiellen Gegensatz zu den gewöhnlichen Katalysatoren [Oppenheimer, Münchener med. Wochenschrift 16 (1901) 624], da die letzteren in sehr vielen Fällen genau so gut wie die ersteren eine durchaus spezifische Wirksamkeit besitzen (Ostwald, Grundriß 3 Aufl., S. 520). So zeigte Brode (loc. cit.), daß bei der Oxydation des Jodwasserstoffs durch Wasserstoffperoxyd Wolframsäure als starker Katalysator wirkt, während dieselbe bei der Oxydation des Jodwasserstoffs durch Kaliumpersulfat oder Bromsäure keinen Einfluß ausübt. Bei letzterer Oxydation wirkt dagegen Kaliumbichromat intensiv beschleunigend, während bei der Oxydation des Jodwasserstoffs mit der der Bromsäure doch ganz analogen Jodsäure, sowie mit Persulfat keinerlei Einfluß wahrgenommen wird. Wie so die gewöhnlichen Katalysatoren häufig den Charakter der Spezifität tragen, so ist andererseits auch der Einfluß der Enzyme nicht immer streng spezifisch. Z. B. ist das Emulsin (Effluent, Diastasen 1, 284, Emmeiling, Ausführliches Lehrbuch von Roscoe-Schorlemmer 9, 398) nichts weniger als exklusiv in der Wahl der Substrate; da es zu zersetzen vermag, da es auf eine ganze Anzahl Glukoside, nämlich Amygdalin, Salicin, Helizin, Arbutin, Phloridzin, Konifain, Daphnin, Aesculin, sowie auf das

Anomalien bei fermentativen Katalysen (falsche Gleichgewichte usw).

Wie Hofmeister, Klug, Maly, Mayer, Brücke und Ellenberger¹⁾ gefunden haben, wächst zwar die Wirkung des Pepsins mit der Quantität des Fermentzusatzes, aber langsamer als das Proportionalitätsgesetz verlangt, und bei großen Pepsinmengen kann bei einem weiteren Zusatz eine Steigerung des Einflusses nicht mehr wahrgenommen werden.

Aehnlich verhält sich auch das Emulsin gegenüber dem Amygdalin, für welche Reaktion Tammann²⁾ festgestellt hat, daß mit

aus Glukose, Fruktose und Galaktose bestehende Trisaccharid, die Raffinose, und möglicherweise auch auf den Milchsucker zu wirken vermag (Oppenheimer, Fermente S. 220). Bei der Laccase finden sich ebenfalls generelle Wirkungen auf die verschiedensten Substanzen, deren Struktur eine leichte Oxydation möglich macht. Dieses Ferment kann z. B. die Dioxybenzole, die ein Chinon dauernd oder intermediär zu liefern vermögen, leicht oxydieren, so wird das Hydrochinon zu Chinon,



Das schwer oxydierbare Resorcin, dem ein Metachinon nicht entspricht, wird dagegen durch die Laccase nicht angegriffen, wodurch eine Spezifität der Laccase vorgethuscht wird, während in Wirklichkeit die Ursache in der Natur des Substrates begründet ist (Effront, Diastasen I, 318). Immerhin ist im allgemeinen die Spezifität der Fermente etwas größer, ohne daß jedoch ein anderer als ein bloß gradueller Unterschied vorliegt, ein gradueller Unterschied, den man, wenn man weit gehen will, nach Tammann, Zeitschr. f. physik. Chem. 18 (1895) 426, in der Weise fassen kann, daß sich die Fermente zu den Säuren wie Spezial- zu Gruppenreagentien verhalten. Ebenso sind die Gesetze, nach welchen die Enzyme wirken, in den großen Zügen identisch mit denen der Katalysatoren, wenn sie auch in den Details durch sekundär eingreifende Störungen mannigfache Abweichungen erfahren. Für die alkoholische Gärung hat Brown, Journ. Chem. Soc. 81 (1902) 873, die Gültigkeit der nämlichen Gesetze festgestellt.

¹⁾ Siehe Oppenheimer, Fermente S. 100.

²⁾ Tammann, Ueber die Wirkung der Fermente, Zeitschr. f. physik. Chem. 3 (1889) 25.

der Vermehrung der Fermentmenge erst die Menge der Spaltungsprodukte zunimmt; bei fortgesetztem Fermentzusatz erleidet jedoch deren Quantität keine weitere Vermehrung, sondern läßt schließlich sogar eine Abnahme erkennen

Zur Erklärung dieser merkwürdigen Verhältnisse liegen zwei Möglichkeiten vor, die beide auf eine chemische oder physikalisch-chemische, direkte oder indirekte Inaktivierung des Enzyms hinauslaufen.

Wird nämlich durch irgend eine chemische Reaktion, welche ein Ferment in seinem Substrat erzeugt, ein Moment geschaffen, welches dauernd oder vorübergehend das Enzym unwirksam zu machen vermag, so wird die langsamere Wirkung und der Stillstand der Reaktion verständlich. Wie schon Liebig und Wöhler¹⁾ bei der Einwirkung von Emulsin auf Amygdalin konstatierten, und wie Tammann²⁾ neuerdings gefunden hat, hängt die Grenze, bei welcher ein solcher Stillstand eintritt, von den verschiedensten Bedingungen ab; so von der Fermentmenge³⁾, von dem Verhältnis, in welchem die Quantitäten der Ausgangsmaterialien und diejenigen der Umwandlungsprodukte zueinander stehen, von der Verdünnung des Systems und endlich von der Temperatur

So wird z. B. das sog. *falsche Gewicht*⁴⁾ früher erreicht, wenn

¹⁾ Liebig u. Wöhler, Ann. Chem. 22 (1839) 1.

²⁾ Tammann, Zeitschr. f. physik. Chem. 16 (1892) 285, 18 (1895) 428.

³⁾ Kastle u. Löwenhant, Amer. Chem. Journ. 24 (1900) 491.

⁴⁾ Siehe über die falschen Gleichgewichte: Bodenstein, Gasreaktionen in der chemischen Kinetik, Zeitschr. f. physik. Chem. 29 (1899) 147, 295, 315, 429. In letzterer Arbeit widerlegt Bodenstein am Selenwasserstoff Pélabons Annahme [Compt. rend. 121 (1895) 401, 124 (1897) 360; Dissert., Paris 1898; Zeitschr. f. physik. Chem. 26 (1898) 659], daß hier falsche Gleichgewichte in Betracht kommen, während Duhem, Zur Frage von den falschen Gleichgewichten, Zeitschr. f. physik. Chem. 29 (1899) 711, sich dafür ausspricht, daß beim Schwefelwasserstoff eine falsche Grenze bei einer bestimmten Temperatur vorliege, die aber mit der Menge des Schwefels wächst und bei hinreichender Quantität desselben so hoch liegt, daß die wirkliche Grenze erreicht werde. Auch bei der Knallgasvereinigung konnte Bodenstein, Zeitschr. f. physik. Chem. 29 (1899) 665, kein falsches Gleichgewicht konstatieren, dessen Vorhandensein Hélier, Ann. Chim. Phys. [7] 10 (1897) 521, [7] 11 (1897) 77, behauptete. Siehe ferner: Gautier u. Hélier, Compt. rend. 122 (1896) 566, 124 (1897) 1267, 1276, sowie Berthelots Polemik gegen Gautier. Berthelot, Bemerkung über die Begrenzung chemischer Reaktionen, gelegentlich der Mitteilung des Herrn Gautier, Compt. rend. 124 (1897) 1273; Marchis, Ueber die falschen chemischen Gleichgewichte, Journ. Physique [3] 10 (1901) 525.

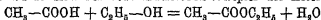
von Anfang an die Reaktionsprodukte zugesetzt werden¹⁾. Dieses Verhalten entspricht nun Punkt für Punkt demjenigen einer gewöhnlichen umkehrbaren Reaktion, ein Verhalten, welches bei letzterer als eine einfache Folge des Massenwirkungsgesetzes betrachtet wird.

Dasselbe sagt bekanntlich aus, daß das Produkt der umgesetzten Substanzmengen dividiert durch das Produkt der Ausgangsmaterialien eine Konstante ergibt, oder mit anderen Worten, daß das Produkt der Komponenten auf der rechten Seite einer chemischen Gleichung dividiert durch das entsprechende Produkt auf der linken Seite eine Konstante ist:

$$\frac{C_1^{n_1'} \cdot C_2^{n_2'}}{C_1^{n_1} \cdot C_2^{n_2}} = K.$$

Darin bedeuten C_1, C_2 die Konzentrationen der Stoffe auf der linken Seite, C_1', C_2' die Konzentrationen der Molekulgattungen auf der rechten Seite der Gleichung, und n_1, n_2 und n_1', n_2' geben die Anzahl der Moleküle an, mit welcher die betreffenden Stoffe auf der linken und rechten Seite der Gleichung an der Reaktion beteiligt sind.

So würde sich bei dem klassischen Beispiel der Esterbildung:



die Gleichgewichtskonstante folgendermaßen ergeben:

$$K = \frac{C_{\text{Ester}} \cdot C_{\text{Wasser}}}{C_{\text{Säure}} \cdot C_{\text{Alkohol}}}.$$

Aus der Formel läßt sich herauslesen, daß eine Vermehrung eines oder beider Ausgangsmaterialien eine Störung des ursprünglichen Gleichgewichtes hervorrufen muß, indem nun die Reaktion von neuem so lange fortschreitet, bis die gebildeten Endprodukte im Zähler den Zuwachs an Ausgangsmaterial im Nenner kompensieren, wie dies auch Tammann (loc. cit.), sowie Moritz und Glendinning²⁾ beim Amygdalin nachwiesen.

Der den neuen Mengenverhältnissen entsprechende Gleichgewichtszustand wird in demselben Sinne gestört, wenn man die Endprodukte auf irgend eine Weise aus dem Reaktionsgemisch hinwegschafft. Es schreitet dann die Reaktion bis zum Aufbruch der Ausgangs-

¹⁾ Tammann, Zeitschr. f. physik. Chem. 3 (1889) 25. Auch Visser, Ebenda 52 (1905) 257, sagt, daß die Intensität des Enzyms als Agens abhängig sei von der Konzentration der sich umsetzenden Substanz, sowohl als von derjenigen der Spaltungsprodukte. Ebenso wird nach Visser die Aktivität des Enzyms durch das Medium beeinflusst.

²⁾ Siehe Duxiaux, Traité de microbiologie 2 (1899) 167.

materialien fort. Dies haben ebenfalls Payen und Persoz¹⁾ bei der Verzuckerung der Stärke konstatiert. Entfernten sie den gebildeten Zucker durch Gärung, so war die Verzuckerung eine viel vollstandigere. Das nämliche zeigte Tammann²⁾ bei der Hydrolyse des Koniferins durch Emulsin, wo die Reaktion bedeutend weiter ging, wenn das entstandene Saligenin ausgeäthert wurde, und in ähnlicher Weise konnte Lindet³⁾ die Bildung der Maltose dadurch weiter-treiben, daß er dieselbe mittels Phenylhydrazin aus dem Reaktionsgleichgewicht entfernte.

Umgekehrt muß ein Zusatz der Endprodukte eine Störung des Gleichgewichts im entgegengesetzten Sinne hervorrufen; denn nun kann die Konstante nur dadurch erhalten bleiben, daß die Vergrößerung des Zählers durch eine entsprechende Vergrößerung des Nenners in der Formel des Massenwirkungsgesetzes wieder ausgeglichen wird; d. h. also der Zusatz der Endprodukte bewirkt eine um so erheblichere Rückbildung der Ausgangsmaterialien, je größer dieser Zusatz war.

Auch der Einfluß der Temperatur, wie ihn Tammann bei dem sog. „falschen Gleichgewicht“ konstatierte, findet sich bei gewöhnlichen reversiblen chemischen Reaktionen wieder, deren „echtes Gleichgewicht“ ebenfalls durch Temperaturänderung verschoben wird, wenn sich die Gleichgewichtskonstante mit der Temperatur ändert, was nach van't Hoff dann der Fall ist, wenn die Reaktion eine positive oder negative Wärmetönung besitzt⁴⁾.

Endlich besitzt auch die von Tammann bei den „falschen Gleichgewichten“ festgestellte Einwirkung einer Konzentrationsveränderung des Systems ihr Analogon in dem Verhalten der „echten Gleichgewichte“, die auch durch Vermehrung oder Verminderung der Gesamtkonzentration in dem Sinne verschoben werden können, der die aufgezwungene Druckänderung zu vermindern trachtet⁵⁾.

¹⁾ Payen u. Persoz, loc. cit. historischer Teil, S. 16.

²⁾ Tammann, Zeitschr. f. physik. Chem. 18 (1895) 428.

³⁾ Lindet, zitiert nach Bredig, Die Elemente der chemischen Kinetik usw., Ergeb. d. Physiol. 1 (1902) 195

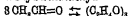
⁴⁾ Vgl. das Kapitel: Die Theorien der Katalyse, S. 41, Fußnote 1.

⁵⁾ Eine solche Gleichgewichtsverschiebung durch Aenderung der Verdünnung des Systems tritt dann ein, wenn das Produkt im Zähler des Massenwirkungsgesetzes und dasjenige im Nenner sich durch die Konzentrationsvermehrung oder Verminderung nicht einander proportional zu ändern vermögen. Die durch die Volumänderung herbeigeführte Störung des Gleichgewichts muß dann durch ein Fortschreiten der Reaktion von links nach rechts oder im entgegengesetzten Sinne

Da sich also die „falschen Gleichgewichte“ von den „echten Gleichgewichten“ kaum unterscheiden¹⁾ und da zudem mit absoluter Sicherheit bei keinem der beschriebenen Fälle der Nachweis erbracht ist, daß das langsamere Ansteigen der Reaktionsgeschwindigkeit, der schließliche Stillstand der Reaktion usw. unter solchen Verhältnissen erfolgt, daß das Massenwirkungsgesetz eine ausreichende Erklärung dafür nicht mehr zu bieten vermag, so kann man sich des Gedankens nicht erwehren, daß bei einem Teil der als „falsche Gleichgewichte“ bezeichneten Erscheinungen die „Falschheit“ doch etwas problematisch ist; ja vielleicht wäre auch dieser neue Begriff von einem so ausgezeichneten Gelehrten wie Tammann nicht geprägt worden, wenn zu der Zeit seiner ersten Arbeit auf diesem Gebiete die bis dahin, auch von Tammann selbst, vergeblich gesuchten reversiblen Fermentreaktionen bekannt gewesen wären.

Daß z. B. bei der Wirkung des Emulsins auf Amygdalin eine reversible oder nicht reversible Bindung des Enzyms (womit die falschen Gleichgewichte in Zusammenhang gebracht werden) wenig Wahrscheinlichkeit besitzt, beweist unter anderem ein Versuch Tammanns²⁾, wonach Emulsin, welches durch seine Einwirkung auf eine Amygdalinalösung „inaktiviert“ worden ist, in diesem für Amygdalin passiven Zustande fähig sein kann, auf eine Salizinlösung einzuwirken. Ohne die willkürliche und durch nichts gestützte Annahme zu machen, daß das Salizin instande sei, die inaktive Verbindung zwischen dem Emulsin und den Spaltungsprodukten des Amygdalins zu zersetzen, ergibt sich die Erklärung für das merkwürdige Verhalten ganz von selbst, wenn man annimmt, daß es nur die Spaltungsprodukte sind, die in diesen und ähnlichen Fällen einfach nach dem Massenwirkungsgesetze eine spezifische Hemmungswirkung auf das betreffende Enzym ausüben; dasselbe kann daher gegenüber einem andern Substrat, von welchem noch keine Spaltungsprodukte in der Lösung vorhanden sind, völlig aktiv erscheinen.

wieder ausgeglichen werden, und zwar reagiert das System nach dem Satz vom „kleinsten Zwange“ in der Weise, daß beim Verdünnen die Molekelzahl zunimmt. Bei der Reaktion Aldehyd-Paraldehyd



verschiebt sich demnach das Gleichgewicht zugunsten des Aldehyds.

¹⁾ Bredig betont diesen Standpunkt ebenfalls in seiner schönen Arbeit (loc. cit. S 145, Fußnote 8). Nach seiner Ansicht liegt jedoch ein komplizierteres und ungewöhnliches Gleichgewicht zwischen Amygdalin, seinen Spaltungsprodukten und dem Enzym vor.

²⁾ Tammann, Zeitschr. f. physik. Chem. 3 (1889) 25.

Keineswegs soll jedoch bestritten werden, daß reversible oder irreversible Bindungen zwischen Ferment und Substrat bzw. dessen Umsetzungsprodukten bei manchen anderen Enzymreaktionen eine wichtige Rolle spielen, daß sie unter Umständen die hauptsächliche Ursache für die Abweichungen von den katalytischen Gesetzmäßigkeiten bilden, und daß sogar häufig die Wirksamkeit des Fermentes auf ein Substrat gebunden ist an eine primäre Verankerung des spaltenden Agens an die umzusetzende Substanz. Es kommt außerdem für diese Abweichungen ein wichtiger Faktor in Betracht, den Tammann¹⁾ selbst unter anderem zur Erklärung der besprochenen, eben als „falsche Gleichgewichte“ bezeichneten Erscheinungen beim Emulsin herbeigezogen hat; es ist die beschränkte „Lebensdauer“, welche den fermentartigen Substanzen zukommt. Es ist dies eine Eigentümlichkeit, die außer auf den gewöhnlichen „Alterungserscheinungen“, wie sie allen kolloidalen Lösungen zukommt²⁾, auf einer *irreversiblen* Veränderung der labilen chemischen Struktur des Fermentes beruhen kann.

Wie Tammann fand, geht diese mit einer fortschreitenden Inaktivierung verbundene Umwandlung des Enzyms neben der Einwirkung des letzteren auf das Substrat einher, ohne daß jedoch die Eigenveränderung — die Innenreaktion — des Fermentes mit dessen Äußerungen auf ein Substrat in Zusammenhang steht. Vielmehr vollzieht sich die Inaktivierung selbst ohne das Vorhandensein eines zu katalysierenden Stoffes³⁾ und zwar innerhalb gewisser Grenzen, gemäß einer Reaktion erster Ordnung. Daß es sich bei diesem Vorgang um einen chemischen Prozeß handelt, beweist auch der Umstand, daß sich nach Tammann das van't Hoff'sche Temperaturgesetz⁴⁾, dem die chemischen Reaktionen gehorchen, hierbei gültig gezeigt hat:

¹⁾ Tammann, Ebenda 18 (1895) 426.

²⁾ Mit dem kolloidalen Charakter hängt wohl auch die von Ernst, Zeitschrift f. physik. Chem. 37 (1901) 454, 476, bei der Wirkung des kolloidalen Platins auf Knallgas beobachtete, mit der Temperatur zunehmende spontane Inaktivierung des Katalysators zusammen, sowie möglicherweise die von Brode (oc. cit.) gezeigte Inaktivierung der Eisensalze bei der Katalyse der Wasserstoffperoxyd-Jodwasserstoffreaktion in essigsaurer oder oxalsaurer Lösung. Dagegen beruht die zunehmende Unwirksamkeit des Collargols auf Wasserstoffperoxydlösungen nach Mac Intosh, Journ. of phys. Chemistry 6 (1902) 15, auf einer Auflösung des kolloidalen Silbers in Wasserstoffperoxyd, wobei eine inaktive Verbindung entsteht. Vgl. ferner Manchot u. Wilhelms, Ber. d. chem. Ges. 34 (1901) 2479.

³⁾ Effront, Diastasen 1, 140.

⁴⁾ van't Hoff, Vorlesungen 1, 222; van't Hoff-Cohen, Studien zur chemischen Dynamik 126; vgl. auch Nernst, Theoretische Chemie, 6. Aufl., 1909.

$$\frac{d \log k}{dT} = \frac{A}{T} + \frac{B}{T} + C,$$

integriert ergibt diese Gleichung in dem nach Arrhenius häufig genügenden einfachsten Fall, wo die Konstanten B und C = 0 werden:

$$\log \frac{k_1}{k_2} = A \left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 \cdot T_2} \right).$$

T_1 und T_2 sind zwei verschiedene absolute Temperaturen. k_1 und k_2 sind die Geschwindigkeitskonstanten der betreffenden Reaktion bei den angegebenen Temperaturen. A, B und C sind von der Natur der Reaktion abhängige Konstanten.

Mit dem raschen Anwachsen des Autoinaktivierungsvorgangs hängen nun die merkwürdigen Erscheinungen zusammen, die bei den Reaktionen der Fermente und deren anorganischen Doppelgängern¹⁾ bei Temperatursteigerung wahrgenommen werden, und die nach Duclaux²⁾ und Tammann³⁾ auf der Superposition zweier entgegengesetzter Effekte der Temperaturerhöhung beruhen.

Bei Wärmezufuhr steigt die Geschwindigkeit der Reaktion, welche durch das Enzym katalysiert wird, es steigt aber dadurch gleichzeitig auch die Geschwindigkeit des Absterbeprozesses, welche der Geschwindigkeitssteigerung der Enzymkatalyse entgegenwirkt, indem diese letztere wieder abhängig ist von der Menge des in jedem Augenblick vorhandenen Fermentes. Es muß daher einen Temperaturpunkt geben, wo die Verminderung des Enzyms gerade eine solche Herabsetzung der Reaktionsgeschwindigkeit bewirkt, daß dadurch die Beschleunigung, welche die Temperaturerhöhung hervorruft, kompensiert wird. Die Geschwindigkeit der katalysierten Reaktion besitzt also ein Maximum; steigert man die Temperatur weiter, so kämpft deren geschwindigkeitsvermehrender Einfluß vergebens gegen die Folgen der Fermentverminderung an⁴⁾, so daß die Reaktion immer langsamer und langsamer verläuft und schließlich auf Null herabsinken kann.

Unter Berücksichtigung des fermentativen Absterbeprozesses hat Tammann⁵⁾ eine Gleichung abgeleitet, welche gestattet, aus den Anfangskonzentra-

¹⁾ Bredig, Anorganische Fermente; Bredig u. Müller v. Berneck, Ikeda, Reindeis usw., loc. cit.; Ernst, loc. cit.

²⁾ Duclaux, Traité de Microbiologie 2 (1899) 171 ff.

³⁾ Tammann, Zeitsch. f. physiol. Chem. 16 (1892) 316.

⁴⁾ Da der Absterbeprozess, wie gesagt, ein gewöhnlicher chemischer Vorgang ist, so war zu erwarten, daß die Abkühlung der Enzyme auf die Temperatur der flüssigen Luft dieselben nicht zu schädigen vermag, wie dies von Pozeński [Richard Meyers Jahrbuch d. Chem. 10 (1900) 243] auch bestätigt wurde.

⁵⁾ Tammann, Zeitschr. f. physik. Chem. 18 (1895) 436.

tionen des Substrates (a) und des Enzyms (b), wenn die Geschwindigkeitskonstanten des Haupt- und Nebenprozesses k und k' gegeben sind, die zu einer bestimmten Zeit (t) umgewandelte Quantität (x) des Substrates zu bestimmen, welche der Enzymwirkung unterliegt. Nimmt man an, daß die Geschwindigkeit der letzteren in jedem Augenblick der Konzentration des zu verwandelnden Stoffes sowohl als der Konzentration des aktiven Enzymbruchteils proportional ist, so lautet der mathematische Ausdruck für eben diese Geschwindigkeit.

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-y), \quad \dots \dots \dots (a)$$

wenn a die ursprünglich (zur Zeit $t = 0$) vorhandene, x die zu einer beliebigen Zeit t umgewandelte Substratmenge bedeutet, während b die anfänglich vorhandene, y dagegen die zu Zeit t inaktivierte Enzymmenge vorstellt und k die Geschwindigkeitskonstante dieser Hauptreaktion ist').

Da der Nebenprozeß der Fermentinaktivierung nach Tamman eine Gleichung erster Ordnung folgt, so muß die Geschwindigkeit dieses Vorganges proportional der in jedem Augenblick vorhandenen Enzymmenge sein, gerade so, wie z. B. bei der ebenfalls monomolekularen Rohrzuckerinversion die Inversionsgeschwindigkeit proportional ist der jeweils in der Lösung noch vorhandenen Rohrzuckerkonzentration. Diese Beziehung zwischen der Konzentration des sich umsetzenden Stoffes und der Geschwindigkeit des betreffenden monomolekularen Vorganges²⁾ wird durch die folgende Gleichung ausgedrückt:

Der Geschwindigkeitskoeffizient des Absterbeprozesses

$$k' = \frac{1}{t} \log \frac{b}{b-y} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (b)$$

Aus den Gleichungen I und II resultiert nun die folgende Gleichung für die Geschwindigkeit des fermentativen Hauptprozesses

$$\frac{dx}{dt} = b - kx, e^{-kt}(a - b) + b).$$

Daraus ergibt sich durch Integration die erwähnte Tammannsche Formel:

$$\log \frac{a-x}{a} = -\frac{k}{k'} b (1 - e^{-k't})$$

Beruhet das Inaktivwerden eines Fermentes nicht auf einem von der katalytischen Hauptreaktion unabhängigen Prozeß, sondern ist diese Inaktivierung eine Folgewirkung der Hauptreaktion, indem das Ferment durch die Reaktionsprodukte gebunden oder in eine andere inaktive Form übergeführt wird, so läßt sich auch diese Beziehung mathematisch formulieren

Wenn z. B. die fiagliche Reaktion von erster Ordnung ist, so gilt ohne Katalysator für dieselbe die bekannte Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)^2. \quad (I)$$

Fügt man nun ein Enzym hinzu, so geht diese Gleichung über in

¹⁾ Die Differenzen $(a-x)$ und $(b-y)$ sind demnach die in jedem Augenblick noch vorhandenen Konzentrationen des Substrates und des aktiven Enzyms.

²⁾ Siehe die Ableitung der Gleichung bei der Rohrzuckerinversion.

²⁾ e = Basis des natürlichen Logarithmensystems.

⁴⁾ a = ursprüngliche Substanzmenge, x = nach der Zeit t umgewandelte Substanzmenge $a - x$ ist also die jeweilig vorhandene Konzentration.

$$\frac{dx}{dt} = [k + \gamma (b - y)] (a - x) \quad . \quad . \quad . \quad (II)$$

Die Geschwindigkeitskonstante in Gleichung (I) erfährt also durch den Katalysator einen Zuwachs um $\gamma (b - y)$, worin γ eine für das betreffende Enzym spezifische Konstante, die seine Wirksamkeit angibt, bedeutet, während b wiederum die ursprüngliche, y die durch die Reaktion oder deren Produkte inaktivierte Enzymmenge vorstellt. Da nun unter den gegebenen Voraussetzungen die inaktivierte Enzymmenge y eine Funktion $[f(x)]$ der Menge der als x bezeichneten Umwandlungsprodukte sein muß, so kann man in der Gleichung (II) an Stelle von y $f(x)$ einsetzen und erhält:

$$\frac{dx}{dt} = [k + \gamma b - \gamma f(x)] (a - x) \quad . \quad . \quad . \quad (III)$$

Ueben die Reaktionsprodukte eine spezifisch hemmende Wirkung auf den Katalysator aus („negative Autokatalyse“), so wird die Gleichung (III) noch durch ein negatives Zusatzglied $[-\delta F(x)]$ kompliziert, welches zum Ausdruck bringt, daß diese Hemmung ebenfalls abhängig ist von der Quantität der Reaktionsprodukte. δ ist eine von der Natur dieser Reaktionsprodukte abhängige Konstante, die deren hemmenden Einfluß ausdrückt. Es geht dann also die Gleichung (III) über in:

$$\frac{dx}{dt} = [k + \gamma b - \gamma f(x) - \delta F(x)] (a - x) \quad . \quad . \quad . \quad (IV)$$

Zieht man die beiden Zusatzglieder $\gamma f(x) + \delta F(x)$ zusammen, indem man sie $= S(x)$ setzt, so wird:

$$\frac{dx}{dt} = [k + \gamma b - S(x)] (a - x) \quad . \quad . \quad . \quad (V)$$

Ist $k + \gamma b = S(x)$, so wird, da $k + \gamma b - S(x) = 0$ ist, die Reaktionsgeschwindigkeit $\frac{dx}{dt} = 0$; d. h. es tritt bei dem falschen Gleichgewicht entsprechende Zustand ein, wie dies Ostwald¹⁾ für Reaktionen, welche einen negativen Katalysator bilden, abgeleitet hat

Beispiele für solche negative Autokatalysen sind auch die von Henry²⁾ und Collan³⁾ untersuchten Fälle des Uebergangs der Oxyssäuren in ihre Laktone, wo durch die Reaktion das katalysierende Wasserstoffion der Säuren verschwindet — Gleichviel welcher Ursache nun in einem speziellen Fall die Inaktivierung eines Enzyms zuzuschreiben ist, auf die Tatsache ihres Vorhandenseins kann der Umstand zurückgeführt werden, daß die Reaktionsgeschwindigkeit langsamer wächst, als der zugesetzten Fermentmenge entspricht.

Auch in bezug auf die Abhängigkeit von der Substratkonzentration sind Abweichungen zu konstatieren, welche der zeitliche Verlauf einer und derselben Reaktion aufweist, je nachdem sie durch ein Ferment oder aber durch einen einfachen, nichtkolloidalen Katalysator beschleunigt wird.

¹⁾ Ostwald, Lehrbuch [2] 2, 271. Dasselbst finden sich auch die Integrale der angegebenen Gleichungen.

²⁾ Ostwald, Lehrbuch [2] 2, 273 und loc. cit. am Schlusse dieses Kapitels.

³⁾ Ebenda

O'Sullivan und Thompson¹⁾ haben zwar die Ansicht vertreten, daß die Rohrzuckerinversion durch die Invertase nach dem zuerst von Wilhelmy²⁾ für die Rohrzuckerinversion durch Säuren abgeleiteten logarithmischen Zeitgesetz einer monomolekularen Reaktion erfolge. Duclaux³⁾, Barth⁴⁾ und Brown⁵⁾ zeigten jedoch, daß die Geschwindigkeit bei der Invertasereaktion keineswegs der jeweiligen Rohrzuckerkonzentration proportional ist, wie es das logarithmische Gesetz verlangt, sondern sich als unabhängig von dieser Konzentration erweist; wenigstens in bestimmten Gebieten erscheint also die Inversionsgeschwindigkeit bei konstanter Enzymmenge ebenfalls konstant trotz der sukzessiven Veränderung des Rohrzuckers.

Graphisch wird der zeitliche Verlauf der Rohrzuckerinversion durch Säuren durch die obenstehende logarithmische Kurve (Fig. 1) dargestellt, wo die Zeiten t_1, t_2 eines bei einer bestimmten Temperatur angeführten Versuchs als Abszissen und die bei diesen Zeiten (t) bestimmten Konzentrationen (c) des Rohrzuckers als Ordinaten in das Koordinatensystem eingetragen sind.

Der zeitliche Verlauf der Rohrzuckerinversion durch Invertase würde demgegenüber durch eine Gerade gegeben (Fig. 2).

Tammann⁶⁾ hat für den vorliegenden Fall bei bestimmten Enzymmengen den nämlichen linearen Verlauf konstatiert, für andere Enzymmengen dagegen erhielt er die logarithmische Kurve I, und bei Gegenwart von sehr wenig Ferment konnte er sogar Kurven feststellen, ähnlich geformt wie diejenigen autokatalytischer Vorgänge⁷⁾ (siehe Fig. 3, S. 209). Tammann schließt daraus, daß der Verlauf der unter fermentativen Einflüssen stattfindenden Reaktionen komplizierteren Gesetzen folgt als derjenige anderer katalytischer Prozesse.

Bei der Wirkung der Diastase auf Stärke wiesen Brown und Glen-

Fig. 1.

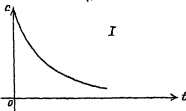
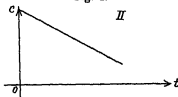


Fig. 2.



¹⁾ O'Sullivan u. Thompson, Journ. Chem. Soc. Trans. 57 (1890) 926.

²⁾ Wilhelmy, loc. cit. unter der Literaturzusammenstellung über Rohrzuckerinversion im vorigen Kapitel S. 97, Fußnote 1.

³⁾ Duclaux, Traité de microbiologie 2 (1899) 187.

⁴⁾ Barth, Ber. d. chem. Ges. 11 (1878) 474.

⁵⁾ Brown, Proc. Soc. Chem. London 18 (1902) 41.

⁶⁾ Tammann, Zeitschr. f. physik. Chem. 3 (1889) 85, 18 (1895) 436; Zeitschrift f. physiol. Chem. 16 (1892) 281.

⁷⁾ Oder auch solcher Vorgänge, bei denen ein negativer Katalysator im Verlauf der Reaktion zerstört wird, wodurch die Reaktion, gleich wie bei der Autokatalyse, wo ein positiver Katalysator im Verlauf der Reaktion hinzukommt, eine Beschleunigung erfährt. Es ist bemerkenswert, daß die von Henry (siehe weiter unten S. 162) aufgestellte Gleichung (α) den kinetischen Gleichungen für die Autokatalyse sehr ähnlich ist (Ostwald, Lehrbuch, 2. Aufl., 2 (1902) 264).

dinning¹⁾ ähnliche Eigentümlichkeiten bezüglich des Reaktionsverlaufes nach, indem bis zu einer Starkeumwandlung von 30—40% das Verhalten durch eine Gerade, bei weitergehender Umwandlung jedoch durch eine der logarithmischen sehr ähnliche Kurve gegeben wurde. Auch Sjögqvist²⁾ konnte bei der Eiweißspaltung durch Pepsin erst nach ziemlich weit fortgeschrittener Umsetzung eine logarithmische Kurve erhalten, während Dubourg³⁾ bei der Verzuckerung der Starke durch eine Urindastase und Fuld⁴⁾ bei der Wirkung des Labs auf Kasein fanden, daß die Umwandlungskurve eine lineare Funktion der Zeit ist.

Henry⁵⁾ hat auf Grund seiner eigenen Versuche sowie derjenigen von Tammann und O'Sullivan über die Wirkung der Invertase die folgende Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit aufgestellt:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 \left(1 + s \frac{x}{a} \right) (a - x). \quad \dots \quad (\alpha)$$

Hierin bedeutet a die ursprünglich vorhandene, x die zur Zeit t umgewandelte Rohrzuckermenge, während k_1 und s für dieselbe Versuchsreihe und bei konstanter Enzymmenge Konstanten sind. Da s dem Wert 1 sehr nahe kommt, so kann man setzen:

$$\frac{dx}{dt} = \left[k_1 \left(1 + \frac{x}{a} \right) \right] (a - x). \quad \dots \quad (\beta)$$

Die Gleichung für monomolekulare Reaktionen $\frac{dx}{dt} = k(a - x)$ erhält also

bei der Uebertragung auf den zeitlichen Verlauf fermentativer Prozesse eine Komplikation, indem die Geschwindigkeitskonstante k zu dem variablen Ausdruck in der eckigen Klammer wird, der proportional dem relativen Inversionsgrad⁶⁾ zunimmt.

Durch Integration heftet die Henrysche Differentialgleichung:

$$2k_1 = \frac{1}{t} \log \frac{a+x}{a-x}, \quad \dots \quad (7)$$

während die Integration der gewöhnlichen Gleichung für monomolekulare Reaktionen $\frac{dx}{dt} = k(a - x)$ zu dem Ausdruck: $k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$ führt.

Daß die Henrysche Formel der letztgenannten Formel für die Enzymwirkungen überlegen ist, beweisen folgende Versuchsdaten Henrys für die Invertaseinversion einer 10%igen Rohrzuckerlösung bei 30°, wo die in der dritten

Kolonne verzeichneten k -Werte, die der Gleichung $k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$ entsprechen, ziemlich variabel sind, während die in der vierten Kolonne verzeichneten, nach der Henryschen Gleichung berechneten, sich als konstant ergeben haben (Tab. S. 163).

Einer eigenartigen Gesetzmäßigkeit scheint der zeitliche Verlauf der Oxydation des Salzyaldehyds durch die Leberaldehydase unterworfen zu sein, da

¹⁾ Brown u. Glendinning, Proc. Chem. Soc. 18 (1902) 43.

²⁾ Sjögqvist, Zentralbl. f. Physiol. 9 (1895) 460.

³⁾ Siehe Duclaux, Traité de microbiologie 2 (1899) 137.

⁴⁾ Fuld, Hofmeisters Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 2 (1902) 182.

⁵⁾ Henry, Zeitschr. f. physik. Chem. 39 (1902) 194.

⁶⁾ $(a-x)$ repräsentiert die zu ungeder Zeit t noch vorhandene Rohrzuckermenge, $\frac{x}{a}$ (der relative Inversionsgrad) das Verhältnis zwischen umgewandelter und ursprünglicher Substanzmenge.

t	$\frac{x}{a}$	k	$2k_1$ ¹⁾
48	0,099	0,000948	0,00180
158	0,336	0,001126	0,00191
242	0,492	0,001215	0,00198
361	0,661	0,001301	0,00191
542	0,814	0,001348	0,00182

Medwedew²⁾ fand, daß bei Anwesenheit von sehr viel Salizylaldehyd die Oxydationsgeschwindigkeit proportional der Quadratwurzel, bei wenig Salizylaldehyd dagegen proportional dem Quadrat der Aldehydkonzentration ist.

Endlich möge noch erwähnt sein, daß nach Kastle und Loevenhart³⁾ auch bei der Esterspaltung unter dem Einfluß der Lipase eine Proportionalität zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und der Esterkonzentration nicht vorliegt.

Das Gesetz von Schütz

Kehren wir nun, nachdem wir die Beziehungen, welche bei verschiedenen Fermentreaktionen zwischen der Geschwindigkeit der letzteren und der Substratkonzentration bestehen, besprochen haben, wieder zurück zu der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Katalysatormenge, so ist mit den bisher betrachteten Typen der einfachen und quadratischen Proportionalität, sowie der großen Gruppe jener Fälle, wo die Beschleunigung eine geringere ist, als dem Proportionalitätsgesetz entspricht, die Zahl der Variationen noch nicht erschöpft.

Das Gegenstück zu jenen Beispielen, wo bei einer bimolekularen Reaktion infolge einer gleichmäßigen Beeinflussung beider Molekültgattungen durch den Katalysator die Reaktionsgeschwindigkeit dem Quadrat des letzteren proportional ist, bietet eine letzte Gruppe von katalytischen Reaktionen, deren Geschwindigkeit der Quadratwurzel der Katalysatormenge proportional zunimmt. Es liegt jedoch hier möglicherweise nur scheinbar eine derartige Gesetzmäßigkeit vor, die

¹⁾ Die Konstante $2k_1$ hängt nach Henry von der Anfangskonzentration des Zuckers ab, indem sie um so größere Werte besitzt, je kleiner die Gesamtzuckerkonzentration ist. Es ist dagegen für die Konstante belanglos, wie das Verhältnis zwischen Rohrzucker und Invertzucker beschaffen sei. Henry führt die Abhängigkeit der Konstanten von der Gesamtmenge des in der Lösung vorhandenen Zuckers auf Aenderung des kolloidalen Enzyms durch den größeren oder kleineren osmotischen Druck zurück, dem dasselbe in Zuckerlösungen ungleicher Konzentration ausgesetzt ist; für den osmotischen Druck ist es aber gleichgültig, ob es Rohrzucker oder Invertzuckermoleküle sind, die ihn veranlassen.

²⁾ Medwedew, Archiv f. Physiol 65 (1897) 249, 74 (1899) 208, 81 (1900) 554.

³⁾ Kastle u. Loevenhart, Amer. Chem. Journ 24 (1900) 491

dadurch vorgetäuscht wird, daß die als Katalysator bezeichnete Substanz nicht als solche wirksam ist, sondern ihren Einfluß erst durch die Dissoziation in eine inaktive und in eine aktive Komponente erlangt, welche letztere allein den wirklichen Katalysator repräsentiert.

Jede schwache Säure kann hier als Beispiel herangezogen werden; denn für diese hat Ostwald¹⁾ gezeigt, daß bei ungünstigen Dissoziationsverhältnissen die Wasserstoffionenkonzentration proportional der Quadratwurzel aus der Säurekonzentration ist. Würde nun jemand ohne Kenntnis der elektrolytischen Dissoziationstheorie oder ohne Kenntnis der sauren Natur irgend eines Katalysators diesen zu einer Rohrzucker- oder Esterlösung hinzufügen, so wäre die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit, seiner Meinung nach, proportional der Quadratwurzel der Menge des zugesetzten Katalysators, während in Wirklichkeit die Beschleunigung dem einfachen Proportionalitätsgesetz entsprechend von dem nichterkannten wahren Katalysator, den Wasserstoffionen, regiert wird.

Ein völliges Analogon zu dieser Eigentümlichkeit schwacher Säuren liegt nun bei dem von Schmidt²⁾ untersuchten Verhalten des Leberenzym vor, bei dessen katalytischer Spaltung des Morphinglykolsäureesters, einer Spaltung, die sich nach der Berechnung von Goldschmidt mit einer Geschwindigkeit proportional der Quadratwurzel aus der Menge des vorhandenen Leberenzym vollzieht. Die Annahme, daß das Leberenzym nicht als solches wirkt, sondern daß es erst infolge einer Dissoziation den aktiven Katalysator erzeugt, besitzt daher einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit.

Für das Pepsin ist von Hofmeister die Annahme einer solchen Dissoziation vertreten worden, in der Absicht, dadurch das Schütz'sche Gesetz zu erklären. E. Schütz³⁾ hatte nämlich die merkwürdige, von verschiedenen Seiten (so von J. Schütz⁴⁾) bestätigte Entdeckung gemacht, daß die Menge der innerhalb bestimmter Grenzen⁵⁾

¹⁾ Ostwald, Grundriß der allgemeinen Chemie, 8. Aufl., S. 408; Zeitschr. f. physik. Chem. 2 (1888) 276; siehe ferner Nernst, Theoretische Chemie, 6. Aufl., 1909, S. 466; Cohen, Vorträge über physikalische Chemie für Aerzte, S. 155.

²⁾ A. Schmidt, Ueber eine Entgiftung des Organismus. Dissertation, Heidelberg 1901.

³⁾ E. Schütz, Zeitschr. f. physiol. Chem. 9 (1885) 577

⁴⁾ J. Schütz, Zur Kenntnis der quantitativen Pepsinwirkung, Ebenda 30 (1900) 1. Nach diesem soll sogar eine quantitative Pepsinbestimmungsmethode nur dann Gültigkeit beanspruchen dürfen, wenn sie sich mit der Schütz'schen Regel verträgt.

⁵⁾ Daß die Gültigkeitsgrenzen des Schütz'schen Gesetzes relativ

während irgend eines Zeitraums gebildeten Verdauungsprodukte **proportional** ist den **Quadratwurzeln** aus den relativen Pepsinmengen, und Pawlow, Glinski und Walther¹⁾ sind sowohl für das tryptische wie für das diastatische Pankreasferment auf eine analoge Gesetzmäßigkeit gestoßen. Ferner hat Fuld²⁾ für das Fibrinferment eine durchaus ähnliche Gesetzmäßigkeit festgestellt, indem er fand, daß bei Verdopplung der Fibrinfermentquantität die Gerinnungsgeschwindigkeit auf das Anderthalbfache steigt, und zum Unterschied von der Schützschens Regel, die sich hauptsächlich für niedrige Konzentrationen als gültig erwiesen hat, gilt die Gesetzmäßigkeit beim Fibrinferment auch bei höheren Konzentrationen. Endlich soll nach Slowtsoff³⁾ die Reaktionsgeschwindigkeit der pflanzlichen Oxydase der Quadratwurzel aus der Fermentmenge proportional sein.

Die Definition der Katalyse.

Läßt man noch einmal die große Zahl der Untersuchungen Revue passieren, die sich mit der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Katalysatormenge beschäftigt haben, so ist aus denselben bei aller Mannigfaltigkeit der zutage geförderten Beziehungen

enge sind, indem sich eine starke Abhängigkeit von der Größe der Fermentmenge und anderen Bedingungen geltend macht, ergaben zwei kürzlich beendigte Doktor-dissertationen, welche in der medizinischen Klinik der Universität Bern von H. Schorer und Marie Schapiro unter Leitung von Herrn Professor Sahli ausgeführt worden sind. Schorer, Ueber refraktometrische Pepsinbestimmungen, Bern 1908, spricht sich z. B. (S. 87) über diesen Gegenstand folgendermaßen aus: „Es entspricht gewiß jeder Pepsinversuch in einer gewissen Phase den Bedingungen des quadratischen Fermentgesetzes, aber die liegt von Magensaft zu Magensaft verschieden, und man hat nicht immer das Glück, bei der Untersuchung diese Phase zu treffen.“ Noch weit skeptischer äußert sich Bach auf Grund seiner schönen Untersuchungen über die Peroxydase, welche unter gewissen Umständen eine ähnliche Gesetzmäßigkeit zu ergeben schien, über diesen Punkt: „Die Aufstellung von ‚Gesetzen der Fermentwirkung‘ ist völlig aussichtslos, solange man bei den Fermenten nicht mit reinen chemischen Individuen, sondern mit unbekannten und veränderlichen Gemischen von Stoffen zu tun hat, von denen jeder die Fermentreaktion in eigenartiger Weise beeinflussen mag“ [Bach, Ber. d. chem. Ges. 37 (1904) 3785]

¹⁾ Pawlow, Glinski u. Walther, Arbeit der Verdauungsdrüsen, Wiesbaden 1898, S. 34

²⁾ Fuld, Hofmeisters Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 2 (1902) 514, hat das Zeitgesetz des Fibrinfermentes in der Weise bestimmt, daß er Vogelblutplasma mit Muskulextrakt in physiologischer Kochsalzlösung zum Gerinnen brachte und die hierzu notwendige Zeit feststellte.

³⁾ Slowtsoff, Zeitschr. f. physiol. Chem. 31 (1900/01) 227.

doch das eine klar zu erkennen, daß eine solche Abhängigkeit besteht, und zwar in dem Sinne, daß eine Vermehrung der Menge eines positiven Katalysators in jedem Fall eine Erhöhung der Beschleunigung zur Folge hat¹⁾. Man darf die Auslösungen dementsprechend höchstens als Grenzfall der Katalyse betrachten, welcher Ansicht Ostwald zuneigt.

Es ist also experimentell bewiesen, daß es sich bei der Katalyse keinesfalls um die Auslösung eines in irgend einer Weise arretierten chemischen Vorganges handeln kann²⁾.

Zugleich rücken diese Experimente den Gesichtspunkt, den schon de Saussure und Liebig betont haben, in den Vordergrund, jenen Gesichtspunkt, dem de Saussure³⁾ im Hinblick auf die Einwirkung des Klebers auf die Zersetzung der Stärke, folgenden Ausdruck gegeben hat: ... „daß derselbe den Prozeß, der auch von selbst, nur viel langsamer erfolgt, beschleunigt,“ und welchen Liebig⁴⁾, dem Ge-

¹⁾ Vgl. auch die Permanganatoxydation der Weinsäure, Krutwig, Zeitsch. f. physik. Chem. 2 (1888) 794; die Oxydation der Oxalsäure, Jorissen u. Reichei, Ueber den Einfluß von Katalysatoren bei der Oxydation von Oxalsäurelösungen. Ebenda 31 (1899) 142, sowie die Oxydation des Hydrochinons durch Lacase, Bertrand, Compt. rend. 124 (1877) 1033, welche Reaktionen sämtlich durch Mangansulfat beschleunigt werden.

²⁾ Wie tief auch heute noch das Vorurteil wurzelt, daß die Katalyse ein Auslösungsvorgang sei, zeigte mir kürzlich ein Gespräch mit einem chemisch vorzüglich durchgebildeten Professor einer deutschsprachigen Hochschule, der auf meinen Hinweis, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der Katalysatormenge proportional sei, mir kopfschüttelnd zur Antwort gab, das sei doch ganz unmöglich, da es für die Katalysatoren ja gerade charakteristisch sei, daß schon die minimalsten Spuren derselben eine chemische Reaktion hervorrufen können. Gewiß, vom Standpunkt der Auslösungshypothese wäre eine solche Proportionalität, wie oben auseinandergesetzt wurde, ein Ding der Unmöglichkeit; aber die Existenz einer Hypothese ist glücklicherweise von dem Entscheid des Experimentes abhängig und nicht das Experiment von dem Entscheid der Hypothese.

³⁾ de Saussure, Ueber die Zersetzung der Stärke bei gewöhnlicher Temperatur durch die Wirkung der Luft und des Wassers; der Royal Society vorgelesen am 17. Dez. 1818; Schweiggers Beitr. z. Chem. u. Phys. 27 (1819) 301. Die Abhandlung von de Saussure hat Ostwald allem Anscheine nach übersehen, da er die wissenschaftliche Arbeit, die sich an Kirchhofs Abhandlung über die Verzuckerung der Stärke anschloß, in Bausch und Bogen mit folgenden Worten bezeichnet (Dekanatsprogramm, S. 9 u. 10): „An Versuchen, ein Verständnis für diese ganz ohne Analogie dastehende Erscheinung zu gewinnen, läßt sich aus jener Zeit nichts von Belang anführen.“ Dagegen ist die vorhin erwähnte Stelle Liebigs von Ostwald (Dekanatsprogramm, S. 40) zitiert worden.

⁴⁾ Liebig, Ann. Chem. 30 (1839) 261, Liebigs organische Chemie, Journ. f. prakt. Chem. 18 (1839) 129; Ann. d. Physik [2] 48 (1839) 117.

dankengang von de Saussure folgend, für andere katalytische Vorgänge verallgemeinerte, wie dies aus seiner Äußerung über das Wasserstoffperoxyd, die „Nitroschwefelsäure“ und andere labile Körper hervorgeht. Dieser Ausspruch lautet:

„... sie zerlegen sich nach und nach unabwendbar von selbst durch den kleinsten Temperaturwechsel, und diese nach und nach vorgehende Zersetzung wird zu einer augenblicklichen durch Berührung mit fein verteilter Kohle, Platin und zahllosen anderen festen Körpern, ohne daß diese hierbei eine Veränderung erleiden.“

Es ist seltsam genug, daß diese Idee einer Reaktionsbeschleunigung eine relativ geringe Beachtung erfahren hat. Es findet sich zwar diese Auffassung in der gleichzeitigen und darauffolgenden Literatur bei Reiset und Millon¹⁾ und neben der Vorstellung einer Auslösung bei Bunsen und Roscoe²⁾, in der späteren Zeit jedoch erlischt mehr und mehr das Verständnis für die Anschauung, daß die Katalyse in einer Reaktionsbeschleunigung bestehe (obschon sich vereinzelte, beiläufige Hinweise gerade in der konservativen analytischen Literatur bis in die achtziger Jahre des vorigen Jahrhunderts hineinziehen). Es ging diesem Gedanken wie so und so vielen anderen in jedem Gebiete der Wissenschaft; ihre Zeit ging, ohne deren Tragweite erfaßt zu haben, an ihnen vorüber. Man braucht nur an Faraday zu denken, dessen geniale Intuition unbeachtet blieb, bis Maxwell kam und der Welt in die Sprache der Mathematik übersetzt dasjenige vortrug, was sie auf Englisch nicht verstanden hatte.

Es ist hier schon darauf hingewiesen worden, wie trostlos es um die Katalyse bestellt war, bis die physikalische Chemie daran ging, die Wildnis urbar zu machen, welche sich während Jahrzehnten in diesem Zweig der Wissenschaft entwickelt hatte, und bis einer kam, der die Idee der Reaktionsbeschleunigung durch den Katalysator neu schuf, sie in eine bestimmte Definition brachte, scharf mathematisch formulierte und so im exakten Gewande der Reaktionskinetik der modernen Chemie mundgerecht machte.

Ostwald, dem dieses große Verdienst zukommt, hat die Katalyse folgendermaßen definiert³⁾: „Katalyse ist die Beschleunigung eines langsam verlaufenden chemischen Vorgangs durch die

¹⁾ Reiset u. Millon, loc. cit. historischer Teil, S. 85, Fußnote 2

²⁾ Bunsen u. Roscoe, Ann. d. Physik [2] 176 (1857) 481.

³⁾ Ostwald, siehe sein Referat über eine Arbeit von Stohmann, Zeitschr. f. physik. Chem. 15 (1894) 705; Lieb. d. allgem. Chem., 2. Aufl. [1] 2 (1898) 515; Vortrag, Ueber Katalyse. Leipzig 1902, S. 12.

Gegenwart eines fremden Stoffes,“ und dieser Definition fügt Ostwald die Erläuterung bei:

„Es gibt zahllose Stoffe oder Zusammenstellungen von Stoffen, welche an sich nicht beständig, sondern in langsamer Umwandlung begriffen sind und uns nur deshalb beständig erscheinen, weil ihre Umwandlung so langsam erfolgt, daß sie uns während der im allgemeinen kurzen Beobachtungszeit nicht auffällig wird. Solche Stoffe oder Systeme erlangen nun häufig eine beschleunigte Umsetzungsgeschwindigkeit, wenn gewisse fremde, d. h. für die Reaktion an sich nicht erforderliche Stoffe zugegen sind. Diese Beschleunigung erfolgt ohne Aenderung der allgemeinen Energieverhältnisse, da man sich nach abgelaufener Reaktion die fremden Stoffe wieder aus dem Reaktionsgebiet entfernt denken kann, so daß die bei dem Zusatz etwa verbrauchte Energie bei der Entfernung wieder gewonnen wird, oder umgekehrt. Immer aber müssen die Vorgänge, wie alle natürlichen, in dem Sinne erfolgen, daß die freie Energie des ganzen Gebildes abnimmt. Es ist daher irreführend, die katalytische Wirkung wie eine Kraft anzusehen, welche etwas hervorbringt, was ohne den katalytisch wirkenden Stoff nicht stattfinden würde.“

Diese Definition ist völlig unabhängig davon, welches die Ursache einer bestimmten katalytischen Erscheinung sein mag. Es kommt nicht darauf an, wie in irgend einem Fall der Reaktionsmechanismus beschaffen sei, der der Beschleunigung zugrunde liegt, sondern nur darauf, daß ein solcher, gleichviel welcher Art, überhaupt vorhanden ist. Wie die Anziehungskraft zweier Körper proportional ihren Massen und umgekehrt proportional dem Quadrat ihrer Entfernung ist, unbekümmert darum, worauf in letzter Linie diese Anziehungskraft selbst beruht, so werden auch die Gesetze der Katalyse nicht berührt durch die Frage nach dem „Wie“ ihrer Entstehung.

Man könnte gegen die Auffassung, daß ein Katalysator nur als Beschleuniger einer chemischen Reaktion fungiert, einwenden, daß es Reaktionen gäbe, bei welchen ohne Katalysator niemals die geringste Umwandlung wahrgenommen werde, und als Beleg dafür die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur anführen¹⁾. Dem ist aber entgegenzuhalten,

¹⁾ Es ist eine schon vor 100 Jahren auftauchende Streitfrage, ob sich Wasser auch bei gewöhnlicher Temperatur aus den Elementen zu bilden vermöge. Hooke, Ann. d. Physik [1] 20 (1805) 148; Nicholson's Journ. 5, 228, hatte eine solche Bildung beim Stehen des Knallgases über Wasser behauptet, und „T. S. T.“, Ann. d. Physik [1] 20 (1805) 148; Nicholson's Journ. 8, 801, zitiert nach Rowe (loc. cit.) am Ende dieser Fußnote, glaubte ebenso über Quecksilber bei Zimmertemperatur eine langsame Wasserbildung beobachtet zu haben. Nachdem de Saussure, Ann. d. Physik [1] 47 (1814) 180, schon dieser Beobachtung einer Wasserbildung bei

daß wir kein Recht haben, das Vorhandensein einer chemischen Reaktion zu negieren, gestützt auf deren Beobachtung während einer relativ kurzen Spanne Zeit¹⁾.

Wäre ein bestimmtes Volumen Knallgas seit der ältesten Kultur-epoche Aegyptens bis zum heutigen Tage systematisch verfolgt worden, so würde man wohl kaum daran zweifeln, daß eine Wasserbildung auch ganz von selbst bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt, aber so langsam, daß erst nach einem sehr langen Zeitraum eine eben wahrnehmbare Veränderung zu konstatieren ist. Der Grund dafür ist in dem enormen Einflusse der Temperatur auf die Geschwindigkeit chemischer Vorgänge zu suchen, welcher es bedingt, daß eine Reaktion, wie Bodenstein²⁾ beim Knallgas feststellen konnte, für ein Intervall von 207° (nämlich von 689° auf 482°) einen Geschwindigkeitsabfall vom Wert 163 auf den Wert 0,28 erleidet. Bei 300° ist daher die Reaktionsgeschwindigkeit auf einen so geringen Betrag herabgesunken, daß sich eine Wasserbildung der gewöhnlichen Beobachtung entzieht. Bei sehr langer Erhitzung auf 300° gelang es jedoch Victor Meyer und Raum³⁾, das Vorhandensein einer Reaktion noch nachzuweisen. Bei den meisten anderen Reaktionen liegen jedoch die Verhältnisse günstiger, indem sich Veränderungen schon bei gewöhnlicher Temperatur direkt nachweisen lassen. Dies ist z. B. beim Wasserstoffperoxyd der Fall, das auch ohne Katalysator einer langsamen Zersetzung anheimfällt, und für das Methylacetat hat Wys⁴⁾

gewöhnlicher Temperatur unter den angegebenen Bedingungen energisch entgegengetreten war, wurde dieselbe später von Berthelot, Ann. Chem. 264 (1891) 86, und Viktor Meyer, Ebenda 264 (1891) 89, experimentell widerlegt. Bei höherer Temperatur konstatierten dagegen H₂O-Bildung Davy, Schweiggers Journ. 20 (1818) 148, Ann. d. Physik [1] 56 (1817) 166, Döbereiner, Schweiggers Journ. 62 (1831) 87; Grotthaus, Gmelin-Kraut [2] 1 (1885) 665; Gautier, Ber. d. chem. Ges. 2 (1868) 715, van't Hoff, Etudes de dynamique chimique (1884) 52; Viktor Meyer u. Krause, Ann. Chem. 264 (1891) 85, Viktor Meyer u. Askenasy, Ebenda 269 (1892) 49, Viktor Meyer u. Freyer, Ber. d. chem. Ges. 25 (1892) 622; Viktor Meyer u. Raum, siehe Fußnote 3; Michaelis, Graham-Ottos Lehrb. d. Chem. [2] 1 (1878) 143; Mallard u. Le Chatelier, Bull. Soc. Chim. [2] 39 (1888) 2; Compt. rend. 91 (1880) 825; Hélier, Ann. Chim. Phys. [7] 10 (1897) 521, [7] 11 (1897) 77. Literatur zum Teil zitiert nach Rowe, Die Geschwindigkeit der Knallgasreaktion, Zeitschr. f. physik. Chem. 59 (1907) 41.

¹⁾ Ostwald, Grundriß d. allgem. Chem., 3. Aufl., S. 515; Zeitschr. f. physik. Chem. 15 (1894) 706

²⁾ Bodenstein, Zeitschr. f. physik. Chem. 29 (1899) 665.

³⁾ Viktor Meyer u. Raum, Ber. d. chem. Ges. 28 (1895) 2804.

⁴⁾ Wys, Zeitschr. f. physik. Chem. 11 (1898) 492, 12 (1898) 514.

ebenfalls eine, allerdings sehr langsam verlaufende, Hydrolyse durch Wasser allein nachweisen können.

Gemäß der Ostwaldschen Definition der Katalyse als einer Geschwindigkeitsänderung des Reaktionsverlaufes könnte nun die experimentell gefundene Tatsache der Proportionalität zwischen der Menge oder (bei heterogenen Katalysen) der Oberfläche des Katalysators dem Verständnis näher gerückt werden. Bei der Wasserstoffperoxydkatalyse eines kolloidalen Metallperoxydats befindet sich ein

einziges aktives $\text{Me} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ | \\ \diagdown \text{O} \end{array}$ -Teilchen in der Peroxydlösung. Dasselbe wird

dann ununterbrochen, z. B. dem im vorigen Kapitel angeführten Mechanismus entsprechend, das Wasserstoffperoxyd der angrenzenden Flüssigkeitsschicht zersetzen, und durch Nachdiffusion aus der umgebenden Lösung wird der Verlust beständig wieder ausgeglichen. Der Vorgang erreicht sein Ende, sobald die letzten in der Lösung befindlichen Wasserstoffperoxydteilchen das Zersetzungszentrum erreicht haben.

Befinden sich an Stelle eines einzigen zwei derartige Zersetzungscentren in der Flüssigkeit, so ist zu erwarten, daß in gleichen Zeiten die doppelte Menge Wasserstoffperoxyd umgewandelt wird, bei drei solchen Zentren die dreifache und so fort; denn die Geschwindigkeit, mit welcher der Vorgang sich vollzieht, wird bestimmt durch die Anzahl der Wasserstoffperoxydteilchen, die in gleichen Zeiten durch Diffusion an das aktive Metallperoxydat gelangen, an welchem sie wahrscheinlich mit praktisch unendlicher Geschwindigkeit zersetzt werden. Diese Anzahl muß aber natürlich um so größer sein, je mehr Zentren vorhanden sind. Der Vorgang wird also um so mehr verkürzt, je mehr Orte in der Lösung gegeben sind, an welchen sich die Umwandlung vollzieht, wie z. B. auch ein Wasserreservoir um so rascher geleert wird, je größer die Zahl der Abflußöffnungen ist. Die ohne Katalysator nur sehr langsam verlaufende Reaktion ließe sich dagegen mit dem minimalen Abfluß aus einem ungeöffneten, aber nicht völlig wasserdichten Reservoir vergleichen.

Die Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der Konzentration der reagierenden Substanzen und dem Widerstand der Reaktionsbahn.

Außer dieser Abhängigkeit von der Katalysatormenge muß für die Geschwindigkeit der Reaktion, wie schon vorher betont

wurde, auch noch eine Abhängigkeit von der Konzentration der sich umsetzenden Stoffe vorhanden sein.

Um bei dem Beispiel der Wasserstoffperoxydkatalyse zu bleiben, bei welchem die Voraussetzungen der Nernst-Brunnerschen Theorie Gültigkeit besitzen, so läßt sich die Abhängigkeit der gemessenen Reaktionsgeschwindigkeit von der Wasserstoffperoxydkonzentration am einfachsten folgendermaßen deuten: Die unendlich rasche Zersetzung des Wasserstoffperoxyds an den Metallperoxydatteilchen bedingt, daß die Wasserstoffperoxydkonzentration an diesem praktisch verschwindet. Nun ist die Geschwindigkeit der Diffusion bekanntlich der Konzentrationsdifferenz zwischen Anfangs- und Endpunkt des Diffusionsweges proportional¹⁾; es muß also in dem vorliegenden Fall, wo die Konzentration am Endpunkt der Bahn Null ist, die Niveaudifferenz der Wasserstoffperoxydkonzentration, die in der Flüssigkeit herrscht, gleich werden. Die Diffusionsgeschwindigkeit und damit die experimentell bestimmte Zersetzungsgeschwindigkeit in Gegenwart eines kolloidalen Katalysators ist daher der Konzentration des gelösten Wasserstoffperoxyds proportional. Die treibende Kraft der Reaktion wäre demnach durch eben diese Wasserstoffperoxydkonzentration gegeben.

Außer dem Gefälle kommt für die Geschwindigkeit, mit der sich ein „ponderables“ oder imponderables Etwas bewegt, bekanntlich auch noch der Widerstand der Bahn in Betracht. So besagt das Ohmsche Gesetz²⁾ für die Leitung der Elektrizität, daß die Stromstärke³⁾ $S = \frac{E}{W}$ ist.

Da (bei großem äußeren Widerstand) $W = \frac{l}{\lambda \cdot q}$ ist, so folgt

$$S = \frac{E}{\frac{l}{\lambda \cdot q}} = \frac{E \cdot q \cdot \lambda}{l}.$$

E = elektromotorische Kraft; W = Widerstand; l = Länge; q = Querschnitt; λ = spezielles Leitvermögen des Drahtes.

Analog lautet das Fouriersche Gesetz für die Wärmeleitung, nach welchem der Wärmestrom durch ein Parallelepipedon proportional

¹⁾ Vgl. das Ficksche Diffusionsgesetz S. 172, Fußnote 1.

²⁾ Ohm, Die galvanische Kette Neudruck Leipzig und Wien 1887.

³⁾ Da die Einheit der Stromstärke derjenige Leiter besitzt, dessen Querschnitt in der Zeiteinheit von der Mengeneinheit durchflossen wird, so ist die Stromstärke nichts anderes als die Geschwindigkeit der im Leiter wandernden Elektrizitätsmenge.

ist der Temperaturdifferenz an den Endpunkten, sowie dem Querschnitt der spezifischen Wärmeleitfähigkeit, umgekehrt proportional dagegen der Länge des Parallelepipeds, und die nämliche Form besitzt das Ficksche Diffusionsgesetz¹⁾

Wie Ohm aus dem Fourierschen Gesetz der Wärmeleitung zuerst auf sein fundamentales Gesetz geschlossen hatte, so setzte Berthollet²⁾ den Verlauf chemischer Reaktionen mit jenem in Parallele. Gleich der Temperaturdifferenz, die für den Wärmetransport den treibenden Faktor bedeutet, besitzen auch die chemischen Reaktionen ihre Niveaudifferenz, die sich im Verlauf des Vorgangs mehr und mehr vermindert, wodurch der Prozeß sich selbst verlangsamt. Der spezifischen Wärmeleitfähigkeit stellt Berthollet die „chemische Leitfähigkeit“ gegenüber.

Vergleich Berthollet die chemischen Vorgänge mit dem Fourierschen Gesetz³⁾, so knüpften anderseits mehr als ein halbes Jahrhundert später Bunsen und Roscoe⁴⁾ an das Ohmsche Gesetz an, indem sie dem Widerstand, den der elektrische Strom in einem Leiter überwinden muß, sowie den gewöhnlichen Reibungswiderständen den chemischen Widerstand gegenüberstellten, welcher dem Ablauf der Reaktionen entgegensteht. So schreiben sie, nachdem sie von den elektrischen, magnetischen Wärmeleitungs- und Reibungswiderständen gesprochen haben:

„Ein ähnlicher Widerstand ist es, den wir überwinden, wenn wir die Bildung eines Niederschlages durch Schütteln befördern, oder wenn wir durch Temperaturerhöhung oder durch katalytische Einflüsse oder durch Insolation eine chemische Reaktion hervorrufen.“

Wie schon 10 Jahre früher Helmholtz⁵⁾, so sahen auch Bunsen und Roscoe das Wesen der Katalyse in einer Verringerung des chemischen Widerstandes. Helmholtz, der die Katalyse als einen Auslösungsvorgang ansah, betrachtete jedoch, dieser Auffassung entsprechend, den Widerstand wie eine gleich große und daher kompensierende elektromotorische Gegenkraft, deren Ausschaltung den

¹⁾ Fick, Ann. d. Physik [1] 94 (1855) 59; siehe früher Berthollet, *Essai de statique chimique* 1 (1808) chap. 4. Siehe auch A. Fischer, *Elektroanalytische Schnellmethoden*: Die chemische Analyse, Bd. IV/V, S. 45.

²⁾ Berthollet, siehe vorige Note.

³⁾ Fourier, *Théorie analytique de la chaleur*, Paris 1822.

⁴⁾ Bunsen u. Roscoe, *Pogg. Ann.* 176 (1857) 481

⁵⁾ Helmholtz, *Erhaltung der Kraft*, 1847, S. 25; vgl. Nernst, *Theoretische Chemie*, 1909, S. 577.

Entladungsvorgang auslöst¹⁾. Bunsen und Roscoe hatten dagegen nur eine Verringerung des „*Verbindungs-widerstandes*“ im Auge, eine Verringerung, durch welche der Zustand einer größeren „*Verbindungs-fähigkeit*“ herbeigeführt würde²⁾.

In der von Nernst³⁾ hervorgehobenen, die Analogie mit den Gesetzen von Fourier, Ohm und Fick zum Ausdruck bringenden Formulierung der Reaktionsgeschwindigkeit als Quotient der chemischen Energie und des chemischen Widerstandes:

Reaktionsgeschwindigkeit = $\frac{\text{chemische Energie}}{\text{chemischer Widerstand}}$ würde also der Widerstand diejenige Größe sein, welche bei einer positiven Katalyse vermindert, bei einer negativen dagegen vermehrt wird.

Eine andere Frage ist, in welcher Weise man diesem Symbol einer Widerstandsveränderung faßbare Gestalt geben kann?

Da ist es wohl am einfachsten, den Versuch zu machen, den Widerstand in völliger Analogie zum elektrischen Leitungswiderstand in seine Faktoren zu zerlegen. Da entsprechend den Formeln auf S. 171 für den letzteren unter sonst gleichen Bedingungen die Einschaltung eines kürzeren Drahtes eine Verringerung des Widerstandes im Stromkreis und damit eine raschere Entladung bedingt, so könnte in denjenigen Fällen, wo der bei einer katalytischen Reaktion gemessene Vorgang durch die Diffusion der betreffenden Substanz nach dem Katalysator bestimmt wird, dieser Katalysator auf eine Verkürzung des Gesamtweges hinwirken, welchen die diffundierenden Moleküle zurückzulegen haben, und zwar müßte gemäß den weiter oben entwickelten Anschauungen diese Verkürzung um so bedeutender sein, je mehr Zersetzungscentren in der Lösung vorhanden sind.

Auch das spezifische Leitungsvermögen, resp. der spezifische Leitungswiderstand dürfte vielleicht sein Analogon in dem ungleichen

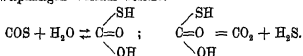
¹⁾ Vgl. Bredig, Die Elemente der chemischen Kinetik, Ergebn. d. Physiol. 1 (1902) 187

²⁾ Bunsen und Roscoe nennen zwar „den Akt, durch welchen der Verbindungs-widerstand verringert wird, chemische Induktion“. Mit Recht betont jedoch Skrabal in seiner interessanten und durch große Literaturkenntnis ausgezeichneten Abhandlung. Die induzierten Reaktionen, ihre Geschichte und Theorie, Stuttgart 1908, daß Bunsen und Roscoe unter „chemischer Induktion“ das Nämliche verstanden, was Berzelius unter dem Begriff der *Katalyse* zusammengefaßt hat (siehe über die chemische Induktion das Kapitel: Den katalytischen verwandte Erscheinungen)

³⁾ Nernst, siehe Fußnote 5, vorige Seite.

spezifischen Widerstand verschiedener Medien haben, welchen die diffundierenden Moleküle überwinden müssen.

Daß es Fälle gibt, bei denen sich eine deutliche Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Viskosität des Mediums geltend macht, hat eine Untersuchung von Buchböck¹⁾ gezeigt. Der Untersuchung wurde die Hydrolyse des Karbonsulfids zugrunde gelegt: $\text{COS} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$, welche Reaktion wahrscheinlich den folgenden zweiphasigen Verlauf besitzt:



Es wurde dann die Zersetzungsgeschwindigkeit bei qualitativ und quantitativ verschiedenen Zusätzen von anorganischen und organischen Säuren und Salzen zum Reaktionsgemisch gemessen und die innere Reibung der Lösungen bestimmt. Unter gewissen Voraussetzungen konnte Buchböck aus den Versuchsdaten den Schluß ziehen, daß die Zersetzungsgeschwindigkeit der Thiokohlensäure²⁾ (in solchen wässerigen, isosmotischen Lösungen, die sich in bezug auf die Thiokohlensäure im Gleichgewicht befinden) der inneren Reibung dieser Lösungen umgekehrt proportional ist.

Ferner hat Herzog³⁾ den Versuch gemacht, die Gesetzmäßigkeit verschiedener Fermentwirkungen mit der inneren Reibung der Lösungen in Beziehung zu bringen. Nach Henry⁴⁾ wird jedoch diese Hypothese den Tatsachen nicht gerecht. Jedenfalls würde man zu unrichtigen Schlüssen gelangen, wollte man das von Buchböck gefundene Verhalten auf alle reagierenden Systeme übertragen, da die Untersuchungen von Reformatsky⁵⁾ und Levy⁶⁾ gezeigt haben, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der Methylacetatkatalyse durch Erhöhung der Viskosität des Mediums durch Gelatinieren mit Gelatine, Agar-Agar oder Kieselsäure keineswegs herabgesetzt wurde.

¹⁾ Buchböck, Ueber den Einfluß des Mediums auf die Reaktionsgeschwindigkeit, Zeitschr. f. physik. Chem. 34 (1900) 229.

²⁾ Die Thiokohlensäure $\begin{array}{c} \text{SH} \\ | \\ \text{C}=\text{O} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$ ist nach Buchböck das aktive Molekül.

³⁾ Herzog, Verslagen van de koninkl. Akad. van Amsterdam. Verged. vom 31. Oktober 1903, S. 486; Zeitschr. f. physiol. Chem. 41 (1904) 416; vgl. Derselbe, Ebenda 37 (1902/03) 149, 43 (1905) 522.

⁴⁾ Henry, Zeitschr. f. physik. Chem. 51 (1905) 19.

⁵⁾ Reformatsky, Zeitschr. f. physik. Chem. 7 (1891) 84.

⁶⁾ Levy, Gaz. chim. ital. 30 (1900) II, 64.

Der Vergleich mit der Verringerung des Leitungswiderstandes oder auch der Vergleich mit dem Schmiermittel¹⁾, das die Geschwindigkeit einer schon im Gang befindlichen, aber infolge großer Reibungswiderstände nur langsam laufenden Maschine um so mehr steigert, in je größerer Menge es angewendet wird²⁾, illustriert in treffender Weise die Wirkung des Katalysators auf die Reaktionsgeschwindigkeit und ausschließlich auf diese.

Die Beeinflussung der Reaktionsbahn durch den Katalysator.

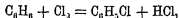
Ein anderer Vergleich sucht einem in vereinzelten Fällen beobachteten Einfluß der Kontaktsubstanzen gerecht zu werden.

Nach Höber³⁾ fungiert nämlich der Katalysator „als die Gleitfläche eines Schienenstranges, auf der die freie Energie gleich der Last eines Eisenbahnwagens zur Ruhelage absinkt“.

Damit wäre nun nicht allein zum Ausdruck gebracht, daß infolge einer Verringerung der Reibungswiderstände, selbst auf einem Umwege, ein rascherer Verlauf erzielt werden kann als auf dem ungebahnten direkten Wege, sondern es ist in der von Höber gezogenen Parallele auch noch dem Gedanken Rechnung getragen, daß der Katalysator den Ablauf der Reaktion in eine andere Bahn zu lenken und das Endziel zu verschieben vermag.

Der spezifischen Eigenart verschiedenartiger Kontaktsubstanzen auf ein und denselben Stoff würde in diesem Bilde „eine Gleitfläche von eigenartigem Verlauf“ entsprechen.

Als Beispiel für die Veränderlichkeit des Reaktionstypus und des Reaktionszieles mit der Natur des Katalysators führt Höber die schon an anderer Stelle zitierte Arbeit von Slatator⁴⁾ an, welche sich auf die Einwirkung von Chlor auf Benzol bei Gegenwart verschiedener Katalysatoren und des Lichts bezieht. Dabei wird das Chlor entweder in der Substitutionsreaktion:



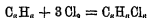
oder in der Additionsreaktion:

¹⁾ Ostwald, Grundlagen d. anorg. Chem., Leipzig 1900, S. 110.

²⁾ Bredig, loc. cit. Die Elemente der chemischen Kinetik.

³⁾ Höber, vgl. S. 369, im Kapitel über die Fermente in seinem ausgezeichneten Buch: Physikalische Chemie der Zelle und des Gewebe, 2. Aufl., Leipzig 1906.

⁴⁾ Slatator, Zeitschr. f. physik. Chem. 45 (1908) 513.



verbraucht. Je nach der Art der zu katalysierenden Substanz ist jedoch das Verhältnis der Additions- zur Substitutionsreaktion ein anderes. Bei Anwesenheit von Jodchlorid fallen 70 %, bei Gegenwart von Zinnchlorid und Eisenchlorid 100 % des verbrauchten Chlors auf die Bildung des Monochlorbenzols, während bei der Lichtreaktion ausschließlich das Benzolhexachlorid entsteht. Ueberhaupt werden alle Eigentümlichkeiten der Reaktion von Katalysator zu Katalysator geändert; so ist auch der letztere Vorgang, ebenso wie derjenige bei Gegenwart von Jodchlorid bimolekular, während die Reaktion unter dem Einfluß von Eisenchlorid und Zinnchlorid monomolekular verläuft¹⁾.

Was man unter monomolekularen und polymolekularen Reaktionen versteht, wurde schon früher erwähnt; da jedoch die Gesetze, welchen dieselben unterliegen, das Fundament der Katalyse bilden und dieselben daher den späteren Erörterungen zugrunde gelegt werden müssen, so seien hier die Gleichungen der chemischen Kinetik kurz entwickelt²⁾.

Unter der Reaktionsgeschwindigkeit versteht man die in der Zeiteinheit stattfindende Konzentrationsänderung eines in chemischer Umwandlung befindlichen Systems. Als Maß dient die Anzahl Gramm-moleküle umgewandelter Substanz, die im Liter enthalten sind. Mathematisch wird daher die Reaktionsgeschwindigkeit ausgedrückt durch die unendlich kleine Konzentrationsänderung dC , welche das System während des unendlich kleinen Zeitabschnittes dt erfährt, und zwar kann diese Änderung sowohl gemessen werden durch die Abnahme, welche die ursprüngliche Substanz während dieses Zeitdifferentials erleidet, oder aber durch die gleich große Zunahme, die der neu gebildete Stoff während des nämlichen Zeitteilchens erfährt.

¹⁾ Daß Lichtreaktionen eine andere Ordnung aufweisen können als die entsprechenden Dunkelreaktionen, zeigte auch Bodenstein, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 13 (1894) 56, 22 (1897) 23, bei der Zersetzung des Jodwasserstoffs im Licht und im Dunkeln. Das Licht bedingt, daß der Vorgang monomolekular verläuft, entsprechend der Gleichung:



während im Dunkeln die sehr langsam verlaufende Reaktion zweiter Ordnung ist:



Faßt man das Licht als Katalysator auf, wie es bisweilen geschieht, so wurde sich die Jodwasserstoffzersetzung den Beispielen anreihen, wo der Katalysator die „Reaktionsbahn“ verändert. Bodenstein stellt sich vor, daß die Lichtwirkung nicht darauf beruht, daß der Jodwasserstoff einen Zustand annimmt, in dem er dieselbe Reaktion wie ohne Licht, jedoch bedeutend schneller durchmacht. Vielmehr würde nach ihm jedes einzelne von Lichtstrahlen bestimmter Wellenlänge getroffene Jodwasserstoffmolekül in seine Komponenten zerlegt werden.

²⁾ Vgl. auch Herz, *Physikalische Chemie als Grundlage der analytischen Chemie*. Die chemische Analyse 1907, Bd. III, S 100 ff.

Es ist also die Reaktionsgeschwindigkeit

$$= -\frac{dC}{dt} = \frac{dx}{dt},$$

wenn C die Konzentration des ursprünglichen, x diejenige des neugebildeten Systems bedeutet. Daß ersteres in Abnahme begriffen ist, wird durch das Minuszeichen angezeigt.

Nun verlangt das Massenwirkungsgesetz, daß die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion in jedem Augenblick proportional ist den Konzentrationen der sich umsetzenden Moleküle. Wandelt sich eine einzige Molekulgattung um, liegt demnach eine monomolekulare Reaktion vor, so ist die Reaktionsgeschwindigkeit v daher in jedem Moment proportional der Konzentration, in welcher diese Molekulgattung gerade vorhanden ist.

Diese Konzentration ist gleich der Differenz zwischen der ursprünglichen und derjenigen des neugebildeten Systems, also $= a - x$, wenn a die ursprünglich vorhandene und x die bis zu dem betreffenden Augenblick schon umgewandelte Substanzmenge bedeutet. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist daher $\frac{dx}{dt} = k(a - x)$.

Die Größe k ist die sog. Geschwindigkeitskonstante. Ihre Bedeutung ergibt sich aus obiger Gleichung, wenn die Konzentration $C = (a - x)$ auf dem konstanten Wert $= 1$ gehalten wird; d. h. also, wenn man durch beständigen Ersatz des umgewandelten Substanzbruchteils dafür sorgt, daß immer genau ein Grammolekül des ursprünglichen Stoffes im Liter vorhanden ist. Ist aber $a - x = 1$, so wird $k = \frac{dx}{dt}$; d. h. die Geschwindigkeitskonstante k bedeutet die Geschwindigkeit, mit welcher die betreffende Reaktion bei der konstanten Konzentration $C = 1$ verlaufen würde.

Besitzt z. B. die Geschwindigkeitskonstante der Rohrzuckerinversion durch irgend eine Säure bei 25° den Wert 0,00219, so will dies sagen, daß bei der konstanten Konzentration von ein Grammolekül pro Liter bei 25° in der Minute 0,00219 Grammoleküle unter dem Einfluß jener Säure invertiert werden.

Die Fundamentalformel für die Reaktion erster Ordnung läßt sich in einfacher Weise integrieren:

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= k(a - x) \quad (1) \\ \frac{dx}{a - x} &= k dt \quad \frac{dx}{a - x} = \frac{d(a - x)}{(a - x)} \quad - \int \frac{a - x}{(a - x)} = - \log(a - x) \\ &= - \log(a - x) = kt + \text{Konst.} \\ \text{für } t = 0 \quad x &= 0, \\ \text{es wird dann: } & - \log a = 0 + \text{Konst.} \end{aligned}$$

Werden beide Gleichungen subtrahiert, so wird die Integrationskonstante eliminiert, und es bleibt:

$$\begin{aligned} - \log(a - x) - (- \log a) &= kt \\ \log \frac{a}{a - x} &= kt \\ k &= \frac{1}{t} \log \frac{a}{a - x} \quad (2) \end{aligned}$$

Für das Schulbeispiel der monomolekularen Reaktionen, für die Rohrzucker-Weker, Die Katalyse Die Rolle der Katalyse in der analytischen Chemie. 12

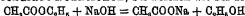
inversion¹⁾ ist diese Gleichung schon im Jahr 1850 von Wilhelmy²⁾ abgeleitet worden. k wird in diesem Falle als Inversionskoeffizient bezeichnet. Wird $x = \frac{a}{2}$, hat sich also die Hälfte der ursprünglichen Substanz umgesetzt, so geht diese Gleichung über in:

$$k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{\frac{a}{2}} = \frac{1}{t} \log 2.$$

Daraus folgt, da $kt = \log 2$ ist, $t = \frac{1}{k} \log 2$.

In Worten ausgedrückt, gibt demnach der reziproke Wert des Inversionskoeffizienten mit $\log 2$ multipliziert die Zeit an, welche zur Inversion der Hälfte der ursprünglichen Rohrzuckermenge verbraucht wird.

Für bimolekulare Reaktionen, bei welchen wie bei der Esterverseifung:



zwei Molekulgattungen während der Umsetzung ihre Konzentration verändern, fordert das Massenwirkungsgesetz, daß die Reaktionsgeschwindigkeit in jedem Augenblick den gerade vorhandenen Konzentrationen beider Stoffe, z. B. der Konzentration des unverseiften Esters und der noch nicht neutralisierten Natronlauge proportional sei, und der mathematische Ausdruck lautet daher³⁾.

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x), \quad (8)$$

wenn a die ursprüngliche Menge des einen, b diejenige des anderen Stoffes und x wie vorhin die umgewandelte Substanzmenge bedeutet, während k wiederum den Geschwindigkeitskoeffizienten vorstellt.

Diese Gleichung gibt umgeformt:

$$\frac{dx}{a-b} \left(\frac{1}{b-x} - \frac{1}{a-x} \right) = k dt,$$

welche Form leicht integriert werden kann.

$$\frac{1}{a-b} \cdot \int \left[\frac{d(b-x)}{b-x} - \frac{d(a-x)}{a-x} \right] = kt$$

$$- \frac{1}{a-b} [\log(b-x) - \log(a-x)] = kt + \text{Konst.}$$

¹⁾ Von J. Meyer, Zur Theorie der Rohrzuckerinversion, Zeitschr. f. physik. Chem. 62 (1908) 59, wurde jedoch darauf hingewiesen, daß durch die Komplikation der Biorotation der Glukose und Fruktose die Rohrzuckerinversion keineswegs ein einfacher monomolekularer Vorgang ist, sondern eine komplizierte Folgereaktion vorstellt, die sich aus umkehrbaren und nicht umkehrbaren Prozessen zusammensetzt. Erst nachdem 4–5% der Gesamtänderung der Drehung eingetreten ist, folgt die Rohrzuckerinversion mit sehr großer Annäherung dem Reaktionsverlauf erster Ordnung.

²⁾ Wilhelmy, loc. cit. in der Literaturzusammenstellung über die Rohrzuckerinversion S. 97, vgl. ferner Nernst, Theoretische Chemie, 6. Aufl., 1909, S. 549 u. 550; siehe auch Wilhelmy in Ostwalds Klassikern, Nr. 29.

³⁾ van't Hoff, Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie 1, 189; Nernst, Theoretische Chemie, 6. Aufl., 1909, S. 556 ff.

Anfangsbedingung für $t = 0$, $x = 0$

$$-\frac{1}{a-b} (\log b - \log a) = \text{Konst.}$$

Subtrahiert man beide Gleichungen, analog wie es bei der monomolekularen Reaktion durchgeführt worden ist, so resultiert unter Wegfall der Integrationskonstanten:

$$k = \frac{1}{(a-b)t} \log \frac{(a-x)b}{(b-x)a}, \dots \dots \dots (4)$$

Sind die beiden sich umsetzenden Stoffe in äquivalenten Mengenverhältnissen vorhanden, so vereinfacht sich, da $(a-x) = (b-x)$ wird, die Gleichung der bimolekularen Reaktion zu $\frac{dx}{dt} = k(a-x)^2$, resp. integriert zu:

$$k = \frac{x}{t(a-x)a}, \dots \dots \dots (5)$$

oder da $\frac{dx}{dt} = -\frac{dC}{dt}$, wenn C die Konzentration von einem der sich umsetzenden Stoffe bedeutet, zu:

$$-\frac{dC}{dt} = k C^2, \dots \dots \dots (6)$$

Ganz allgemein lautet für n -molekulare Reaktionen die Gleichung:

$$-\frac{dC}{dt} = k \cdot C^n).$$

Es sei hier nur darauf hingewiesen²⁾, daß aus der Beziehung zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Konzentration auf die Ordnung zurückgeschlossen werden kann, welcher eine Reaktion angehört.

Ist ein chemischer Vorgang erster Ordnung, wie z. B. die Rohrzuckerinversion, so wird in der allgemeinen Gleichung

$$-\frac{dC}{dt} = k \cdot C^n$$

der Wert für $n = 1$, und daraus folgt, daß mit einer Halbierung der Konzentration des Ausgangsstoffes auf die Hälfte des ursprünglichen Wertes die Reaktionsgeschwindigkeit ebenfalls auf die Hälfte sinken muß.

Bei bimolekularen chemischen Vorgängen bringt dagegen die gleiche Konzentrationsverminderung eine Herabsetzung der Geschwindigkeit auf ein Viertel, da $n = 2$ und das Quadrat von $\frac{1}{2} = \frac{1}{4}$ ist.

Umgekehrt ergibt sich demnach die Ordnungszahl n einer

¹⁾ van't Hoff-Cohen, Studien zur chemischen Dynamik; Ostwald, Lehb. d. allgem. Chem. [2] 2, 2 Aufl.

²⁾ Vgl. z. B. Biedig, Die Elemente der chemischen Kinetik (loc. cit.); Nernst, loc. cit.

Reaktion durch systematische Aenderung der ursprünglichen Konzentration und durch Messung der dadurch hervorgerufenen Geschwindigkeitsänderung.

Verdoppelt man die Konzentration und beobachtet infolgedessen eine Verdopplung der Geschwindigkeit, so ist die zugrunde liegende Reaktion monomolekular. Steigt sie auf das Vierfache, so ist sie bimolekular, und erreicht die Geschwindigkeit gar den achtfachen Betrag, so hegt eine trimolekulare Reaktion vor.

Wie die Ordnungszahl, so ist auch die für jede Reaktion charakteristische Geschwindigkeitskonstante k einer einfachen experimentellen Bestimmung zugänglich. Man braucht nur bei einer bestimmten Temperatur zu zwei verschiedenen Zeiten die dieser entsprechenden Konzentrationen des sich umwandelnden Stoffes festzustellen¹⁾, sei es titrimetrisch²⁾, gravimetrisch, kolorimetrisch, gasanalytisch³⁾ oder refraktometrisch⁴⁾, sei es mit Hilfe des Dilatometers⁵⁾, des Polarisationsapparates⁶⁾ des Viscosumeters oder sei es endlich durch Bestimmung der Gefrierpunkterniedrigung⁷⁾ oder der elektrischen Leitfähigkeit⁸⁾. Setzt man diese dem betreffenden Zeitintervall entsprechende Konzentrationsänderung in die allgemeine Gleichung ein, so ergibt sich die Reaktionsgeschwindigkeit

$$= \frac{C_1 - C_2}{t_2 - t_1} = k \cdot C^n,$$

und ist die Reaktionsordnung schon festgestellt und z. B. $n = 1$ gefunden worden, so ist der Geschwindigkeitskoeffizient dieser monomolekularen Reaktion

$$k = \frac{1}{t_2 - t_1} \log \text{nat} \frac{C_1}{C_2},$$

wenn C_1 dem analytisch festgestellten ersten Konzentrationswert, C_2 dem zweiten zur Zeit t_2 erhaltenen Konzentrationswert entspricht und $t_2 - t_1$ das dazugehörige Zeitintervall in Minuten bedeutet.

¹⁾ Für alle in Betracht kommenden Methoden vgl. Ostwald-Luther, Hand- und Hilfsbuch, 2. Aufl. Leipzig 1902; siehe ferner Kohlrauschs praktische Physik.

²⁾ Cohen, Vorträge, S. 12.

³⁾ van't Hoff, loc. cit. S. 178, Fußnote 3.

⁴⁾ Obermayer u. Pick, Hofmeisters Beiträge 7 (1906) 381.

⁵⁾ Koelichen, Zeitschr. f. physik. Chem. 33 (1900) 129.

⁶⁾ Cohen, op. cit. S. 17.

⁷⁾ Friedenthal, Zentralbl. f. Physiol. 13 (1899) 481.

⁸⁾ Wijs, Zetschr. f. physik. Chem. 12 (1898) 519.

Manchmal treten jedoch Störungen ein, welche zur Folge haben, daß die Gleichung $-\frac{dC}{dt} = kC^n$ ungültig wird.

An ihre Stelle tritt dann die allgemeinere

$$-\frac{dC}{dt} = k \cdot f(C), \quad \dots \dots \dots (I)$$

worin $f(C)$ eine gewöhnlich unbekannte Funktion der Konzentration C vorstellt. Die letztere Gleichung gibt zwischen den Grenzen t_1 und t_2 und den dazugehörigen C_1 und C_2 integriert:

$$F(C_1 - C_2) = (t_2 - t_1)k. \quad \dots \dots \dots (II)$$

Da bei Zusatz eines Katalysators die Geschwindigkeitskoeffizienten einer Reaktion geändert werden¹⁾, so geht in Gleichung II die Geschwindigkeitskonstante k der nicht katalysierten Reaktion in den Wert k' über, und macht man in der auf dieselbe Weise für die katalysierte Reaktion aus I abgeleiteten allgemeinen Gleichung

$$F(C_1' - C_2') = (t_2' - t_1')k'. \quad \dots \dots \dots (III)$$

$(C_1' - C_2') = (C_1 - C_2)$, d. h. ist in beiden Fällen der chemische Umsatz gleich²⁾, so verhalten sich die Geschwindigkeitskoeffizienten der Reaktion mit und ohne Katalysator umgekehrt proportional wie die Zeiten gleichen Umsatzes³⁾:

$$\frac{k}{k'} = \frac{(t_2' - t_1')}{(t_2 - t_1)}. \quad \dots \dots \dots (IV)$$

Diese Gleichung gestattet, auch ohne Kenntnis der Reaktionsordnung, die Änderung der Geschwindigkeitskonstante unter dem Einfluß eines Katalysators zu bestimmen, indem man nur die Zeiten festzustellen braucht, welche bei der nichtkatalysierten und bei der katalysierten Reaktion notwendig sind, um dieselbe Menge Ausgangsmaterial umzuwandeln.

Ist diese Voraussetzung erfüllt, so folgt also aus der umgekehrten Proportionalität zwischen k bzw. k' und den Zeiten gleichen Umsatzes für die Reaktionsbeschleunigung, die durch die Differenz der beiden Geschwindigkeitskonstanten k' und k gewonnen wird, die Gleichung $(k(t_2 - t_1) = 1$ gesetzt):

Reaktionsbeschleunigung für irgend einen Katalysator $= \beta$

$$= k' - k = \frac{1}{(t_2' - t_1')} - \frac{1}{(t_2 - t_1)}. \quad \dots \dots (V)$$

¹⁾ Ostwald, Lehrb. d. allgem. Chem., 2. Aufl. [2] 2 (1902) 248, 262.

²⁾ Natürlich in verschiedenen Zeiten.

³⁾ Ostwald, op. cit. Fußnote 3, S. 286, 272 und Zeitschr. f. physik. Chem. 2 (1888) 134, vgl. ferner Bredig, Die Elemente der chemischen Kinetik (loc. cit.)

Ist k gegenüber k' zu vernachlässigen, d. h. ist die Geschwindigkeit der Reaktion ohne Katalysator gegenüber der katalysierten sehr gering, so braucht $\frac{1}{(t_2 - t_1)}$ nicht berücksichtigt zu werden, und es wird die Beschleunigung:

$$\beta = k' = \frac{1}{(t_2' - t_1')} \quad \dots \quad (VI)$$

Bei verschiedenen Versuchen ist es dann nur notwendig, festzustellen, wie sich die Konstante k' resp. die Zeiten gleichen Umsatzes mit der Qualität und Quantität des Katalysators ändern ¹⁾.

Voraussetzung ist jedoch für die Gültigkeit der angeführten Gleichungen, daß der Katalysator die Form des Zeitgesetzes nicht verändert. Man prüft auf die Gültigkeit dieser Voraussetzung, indem man untersucht, ob für verschieden große Umsätze, also bei ungleich weit fortgeschrittener Reaktion, immer das nämliche Verhältnis $k:k'$ aus den Zeiten gleichen Umsatzes erhalten wird ²⁾.

Besonders bei Katalysen, die mit Zwischenreaktionen verknüpft sind, kommt es nun vor, daß die erwähnte Voraussetzung nicht zutrifft. Einen solchen Fall, wo die Ordnung der Reaktion durch Zusatz des Katalysators eine Veränderung erleidet, fand Brode (loc. cit.) bei der Einwirkung von Molybdänsäure oder Ferrosulfat auf die Reaktion zwischen Wasserstoffperoxyd und Jodwasserstoff, die folgender Gleichung entspricht: $H_2O_2 + 2HJ = 2H_2O + J_2$ ³⁾.

Es ist diese Reaktion nicht zu verwechseln mit der nur in neutraler Lösung erfolgenden Jodionenkatalyse des Wasserstoffperoxyds ⁴⁾.

¹⁾ Auf viel kompliziertere Beziehungen stößt man, wenn man an Stelle der Zeiten gleichen chemischen Umsatzes die verschiedenen Umsätze in gleichen Zeiten bestimmt, weswegen das letztere Verfahren ganz ungeeignet ist

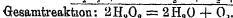
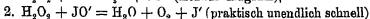
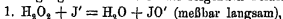
²⁾ Ostwald, Zetschr. f. physik. Chem. 2 (1888) 184; Brode, Ebenda 37 (1901) 257; Price, Ebenda 27 (1898) 477.

³⁾ Siehe auch Vernon Haicourt u. Esson, Ueber die Gesetze der chemischen Umwandlung (Teil 3). Weitere Untersuchungen über die Reaktion von Wasserstoffperoxyd und Jodwasserstoff, Proc. Royal Soc 58 (1895) 108

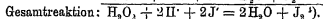
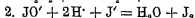
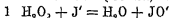
⁴⁾ Schönbein, Journ. f. prakt. Chem. 83 (1861) 101, 86 (1862) 85; Chemische Berührungswirkungen: Abhandl. d. königl. bayrischen Akad., München 1856; Weltzien, Ann. Chem 188 (1866) 186; Alexander Schmidt, Hämatologische Studien, 1865, S. 62, 90; Engler u. Nasse, Ann. Chem. 154 (1870) 231, Schönbein, Ebenda 195 (1879) 228; Ber. d. chem. Ges. 13 (1880) 627. In letzterer Arbeit widerlegt Schönbein die Behauptung von Berthelot, Compt. rend. 90 (1880) 333 und anderen Forschern, die eine Zersetzung des Wasserstoffperoxyds durch Jodkalium in Abrede stellten (vgl. Bredig und Walton, folgende Fußnote). Förster

Bredig und Walton¹⁾ haben es in ihren vorzüglichen Untersuchungen über diesen Gegenstand in hohem Grade wahrscheinlich gemacht, daß die Jodionenkatalyse des Wasserstoffperoxyds mit der meßbar langsam erfolgenden intermediären Bildung von Hypojodit²⁾ verknüpft ist³⁾, welch letzteres sich dann mit dem Wasserstoffperoxyd in unmeßbar schneller Reaktion umsetzt.

Der Vorgang zerfällt also in die folgenden beiden Stufen:



In saurer Lösung dagegen, in welcher die Einwirkung von Wasserstoffperoxyd und Jodion unter Ausscheidung von Jod erfolgt, verläuft die Reaktion nach Brode (loc. cit.) in folgenden Stufen:



u. Gyr, Zeitschr. f. Elektrochem. 9 (1903) 1; Brode, Zeitschr. f. physik. Chem. 49 (1904) 208.

¹⁾ Bredig u. Walton, Zeitschr. f. Elektrochem. 9 (1903) 114; Zeitschr. f. physik. Chem. 47 (1904) 185.

²⁾ Schöne (loc. cit. S. 182, Fußnote 4) hatte dagegen versucht, die Jodionenkatalyse des Wasserstoffperoxyds durch eine intermediäre Bildung von dessen Kalisalz zu erklären. Dieses sollte seine Entstehung hydrolytisch (durch die Einwirkung des Wasserstoffperoxyds auf Jodkalium) abgespaltener Kalilauge verdanken. Bredig und Walton (loc. cit.) weisen jedoch unter anderem darauf hin, daß Calvert, Zeitschr. f. physik. Chem. 38 (1901) 518, gezeigt hat, daß Wasserstoffperoxyd eine viel zu schwache Säure ist, um Jodwasserstoff aus seinen Salzen zu verdrängen. Auch die von Péchard, Compt. rend. 130 (1900) 1705, angenommene Bildung von Perjodat als Zwischenprodukt ist unter anderem deswegen nicht haltbar, weil Schönbein, Journ. f. prakt. Chem. 84 (1861) 390, gezeigt hat, daß Jodate das Wasserstoffperoxyd nicht zu zerlegen vermögen.

³⁾ Auch Förster und Gyr (loc. cit. S. 182, Fußnote 4) nehmen als Zwischenreaktion Hypojoditbildung an. Auch bei anderen Reaktionen tritt Hypojodit resp. unterjodige Säure als Zwischenprodukt auf. So haben Skrabal, Chem.-Ztg. 29 (1905) 550, und Bray, Zeitschr. f. physik. Chem. 54 (1906) 468, gezeigt, daß ganz allgemein die Oxydation des Jodwasserstoffs zu Jod und die Reduktion von Jod zu Jodion an die primäre Bildung von unterjodiger Säure geknüpft ist. Siehe hierüber auch die schöne Arbeit von Skrabal, Sitzungsber. d. kaiserl. Akad. d. Wiss. in Wien, math.-naturw. Klasse 116, Abt. IIb (1907) 225 ff. Die unterjodige Säure ist nach Skrabal und Buchta, Chem.-Ztg. 33 (1909) 1184, ein Basenhydroxyd J(OH).

⁴⁾ Für die Reaktion $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{J}' = 2\text{H}_2\text{O} + \text{J}_2$ gilt die kinetische Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = (k + k' \cdot C_{\text{H}}) C_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot C_{\text{J}}.$$

Da nun in beiden Fällen die erste Stufe identisch ist, in der zweiten dagegen das Wasserstoffperoxyd nur bei der erstgenannten Reaktion in gleicher Menge verschwindet, so folgert Brode, daß die Zersetzungsgeschwindigkeit in der Bredig-Walton'schen Reaktion doppelt so groß sein muß als bei dem Vorgang in saurer Lösung. Da dies mit dem experimentellen Befund übereinstimmt, so ist nach Brode der Beweis für die Zwischenreaktion erbracht. Die katalytische Wirkung bei der monomolekularen Reaktion des Wasserstoffperoxydzersfalls bei Gegenwart von Jod beruht demnach auf einer Zwischenreaktion, die selbst zweiter Ordnung ist.

Nur die erste Stufe, die Hypojoditbildung, ist es also, die vermöge ihrer meßbaren Geschwindigkeit in Betracht fällt.

Da bei dieser die Geschwindigkeit der Hypojoditbildung

$$= \frac{dC_{JO'}}{dt} = k \cdot C_{J'} \cdot C_{H_2O_2}$$

ist, so muß $k \cdot C_{J'} \cdot C_{H_2O_2}$ demnach auch der Geschwindigkeit der Wasserstoffperoxydzersetzung gleich sein:

$$= \frac{dC_{H_2O_2}}{dt} = \frac{dx}{dt} = k C_{J'} \cdot C_{H_2O_2}.$$

Es folgt aus dieser Gleichung, daß die Geschwindigkeit der Wasserstoffperoxydzersetzung bei Gegenwart von Jodionen in gleicher Weise abhängt von der Konzentration des Wasserstoffperoxyds und des Jodions. Wie bei der Rohrzuckerinversion die Inversionsgeschwindigkeit sowohl der Rohrzuckerkonzentration als der Konzentration der katalysierenden Wasserstoffionen proportional ist, so besteht auch hier bei der Umwandlung des Wasserstoffperoxyds die nämliche Beziehung zwischen Reaktionsgeschwindigkeit, Katalysator und Substratkonzentration, und die Gleichung

$$\frac{dx}{dt} = k C_{J'} \cdot C_{H_2O_2}$$

ist von der nämlichen Form, wie wir sie bei den Reaktionen zweiter Ordnung kennen gelernt haben, wo die Geschwindigkeit, mit der sich das neue System bildet, proportional ist dem Produkt der Konzentrationen der beiden Ausgangsstoffe (vgl. S. 178).

Der Unterschied ist jedoch der, daß bei einer gewöhnlichen bimolekularen Reaktion beide ursprünglich vorhandenen Stoffe miteinander in der Weise reagieren, daß sie unter gegenseitigem Aufbrauch in das neue System eintreten, während bei der Jodionenkatalyse des Wasserstoffperoxyds der Katalysator J' zwar in Reaktion tritt, sich aber zurückbildet, ohne in die Endprodukte des Prozesses mit einzugehen.

Es ändert sich daher nur die Konzentration des Wasserstoffperoxyds; diejenige des Jodions bleibt während des ganzen Reaktionsverlaufes konstant. Man kann also in der Gleichung

$$\frac{dx}{dt} = k C_J \cdot C_{H_2O_2}$$

C_J durch eine Konstante k_1 ersetzen und erhält die Formel:

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot k_1 \cdot C_{H_2O_2}$$

Das Produkt der beiden Konstanten liefere die neue Konstante k' , so daß nun die Gleichung der katalysierten Reaktion lautet:

$$\frac{dx}{dt} = k' C_{H_2O_2}$$

Wie bei dem Beispiel der Jodionenkatalyse des Wasserstoffperoxyds läßt sich auch ganz allgemein bei jeder anderen Reaktion, deren Geschwindigkeit der Katalysatorkonzentration proportional ist, in der Gleichung der bimolekularen Reaktionen:

$$\frac{dx}{dt} = k (a - x) (b - x),$$

an Stelle der variablen Konzentration des einen Ausgangsstoffes z. B. $(b - x)$ die konstante Konzentration (k_1) des Katalysators einsetzen, so daß man erhält:

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot k_1 (a - x).$$

Für $k \cdot k_1$ die neue Konstante k' gesetzt, erhält man so die Gleichung einer monomolekularen Reaktion mit veränderter Geschwindigkeitskonstante:

$$\frac{dx}{dt} = k' (a - x).$$

So läßt sich in einfacher Weise der von Ostwald¹⁾ gefundene Satz ableiten, wonach ein Katalysator, welcher weder durch die ursprünglichen noch durch die neugebildeten Stoffe im Reaktionsgemisch eine qualitative oder quantitative Veränderung erfährt, einzig und allein auf die Geschwindigkeitskoeffizienten²⁾ der Reaktion, nicht aber auf die Form des Zeitgesetzes seinen Einfluß ausübt. Die Gültigkeit dieses Satzes hat Ostwald an die Konstanz des Katalysators geknüpft.

¹⁾ Ostwald, Lehrbuch, 2. Aufl., 1902 [2] 2, 248, 262.

²⁾ Nach Ostwald wird gleichsam dem Reaktionsverlauf durch den Katalysator eine andere Zeiternheit gegeben.

Gemäß der obigen Ableitung ist es ja auch klar, daß im Falle einer Veränderlichkeit der wirksamen Katalysatormenge die bimolekulare Gleichung nicht in die monomolekulare übergehen kann; oder mit anderen Worten, wenn die nicht katalysierte Reaktion erster Ordnung ist, bringt ein veränderlicher Katalysator nicht einen konstanten Faktor in die Gleichung hinein, der nur die vorhandene Konstante ändert. Die veränderliche Kontaksubstanz vermag sich vielmehr dem reagierenden Stoff mehr oder weniger ähnlich zu verhalten, was mit einer Aenderung der Reaktionsordnung gleichbedeutend ist.

Verfolgen wir nun den von Brode¹⁾ untersuchten Fall, in welchem sich eine Einwirkung des Katalysators auf die Reaktionsordnung herausgestellt hat.

Bei dem nicht katalysierten Vorgang $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{HJ} = 2\text{H}_2\text{O} + \text{J}_2$ ist die Reaktionsgeschwindigkeit gegeben durch die kinetische Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = k \text{C}_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot \text{C}_{\text{J}}. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Dieselbe bringt zum Ausdruck, daß die Reaktionsgeschwindigkeit von beiden Komponenten, von der Wasserstoffperoxyd- wie von der Jodionenkonzentration gleich stark beeinflußt wird. Fügt man nun Molybdänsäure hinzu, so oxydiert das Wasserstoffperoxyd dieselbe nach Brode momentan zu Permolybdänsäure, welche er nachweisen konnte, und diese oxydiert den Jodwasserstoff zu Jod. Dabei geht die Permolybdänsäure wieder in Molybdänsäure über und der Vorgang beginnt von neuem.

Die zweite Stufe ist die experimentell meßbare Reaktion, und Brode fand, daß dieselbe viel rascher von statten geht als die direkte Oxydation des Jodwasserstoffs durch das Wasserstoffperoxyd. Da nun auch die unkatalysierte Reaktion mit meßbarer Geschwindigkeit erfolgt, so gibt die letztere, vermehrt um die Geschwindigkeit der Oxydation des Jodwasserstoffs durch die Permolybdänsäure, die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit bei Gegenwart des Katalysators an. Zu der Gleichung (1) addiert sich also die Gleichung der meßbaren Zwischenreaktion (zwischen Permolybdänsäure und Jodwasserstoff):

$$\frac{dx_2}{dt} = k' \cdot \text{C}_{\text{Molybd.}} \cdot \text{C}_{\text{J}}. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Gleichung (1) und (2) ergibt daher:

$$\frac{dx_1 + dx_2}{dt} = k (\text{C}_{\text{H}_2\text{O}_2} + \frac{k'}{k} \text{C}_{\text{Molybd.}}) \text{C}_{\text{J}}.$$

¹⁾ Brode, Zetschr. f. physik. Chem. 37 (1901) 257. Siehe auch Birkenbach, Die chemische Analyse, Bd. VII, 1909, S. 62.

Setzt man den Quotienten der beiden Geschwindigkeitskoeffizienten $\frac{k'}{k} = \gamma$, welche Größe eine dem Katalysator eigentümliche Konstante vorstellt, so lautet die Formel für die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{dx_1 + dx_2}{dt} = k(C_{H_2O_2} + \gamma \cdot C_{Molybd.}) C_J. \quad (3)$$

Vergleicht man diese Formel mit der kinetischen Gleichung der unkatalysierten Reaktion

$$\frac{dx}{dt} = k C_{H_2O_2} \cdot C_J,$$

so erkennt man, daß der Einfluß, welcher von der Wasserstoffperoxyd- und Jodkomponente auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausgeübt wird, bei der katalysierten Reaktion nicht mehr gleich stark ist, sondern eine Verschiebung zugunsten des Wasserstoffperoxyds erfahren hat. Trotz dem stöchiometrischen Mißverhältnis, welches zwischen der Quantität des Wasserstoffperoxyds und derjenigen des Katalysators besteht ($\frac{1}{150} H_2O_2 : \frac{1}{500000} H_2MoO_4$), ist die Wirkung desselben auf die Reaktion so, als ob eine Konzentrationsvermehrung des Wasserstoffperoxyds stattgefunden hätte, derzufolge die Reaktion erheblich rascher verläuft. Aus der Gleichung (3) ist ersichtlich, daß dieser Konzentrationszuwachs des Wasserstoffperoxyds um so größer sein muß, je höher die Katalysatorkonzentration und je größer die für den betreffenden Katalysator spezifische Konstante γ ist. Die allgemeine kinetische Gleichung

$$-\frac{dC}{dt} = k C^n$$

nimmt also unter dieser Einwirkung des Katalysators die Form an:

$$-\frac{dC}{dt} = k f(C).$$

Außer dem Nachweis, daß unter Umständen ein Katalysator das Zeitgesetz einer chemischen Reaktion verändern kann, hat die Untersuchung Brodes auch zum erstenmal die experimentelle Basis¹⁾ geschaffen für eine der ältesten Theorien der Katalyse, für diejenige der Zwischenreaktionen²⁾. Denn wie

¹⁾ Vor Brode hatte schon Wagner, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 28 (1899) 78, jedoch nicht mittels quantitativer Messungen wie Brode das Vorhandensein von Zwischenreaktionen bei Oxydationen mit Permanganat wahrscheinlich gemacht (vgl. das Kapitel: Den katalytischen verwandte Erscheinungen, S. 231)

²⁾ Siehe voriges Kapitel S. 117.

Berzelius schon betonte¹⁾, und wie Ostwald²⁾ in neuerer Zeit mit Nachdruck wieder hervorgehoben hat, kann ein im Reaktionsgemisch aufgefundenener neuer Körper ebensogut Nebenprodukt wie Zwischenprodukt sein³⁾. Einwandfrei ist erst dann der Zwischenreaktionscharakter einer Katalyse erwiesen, wenn gezeigt wird, daß der Verlauf der Reaktion über den Zwischenkörper rascher geht als auf dem direkten Wege.

Wie dies von Brode in dem vorliegenden Fall durch kinetische Messungen tatsächlich nachgewiesen werden konnte, so wurde das nämliche von Federlin⁴⁾ konstatiert bei der Oxydation der phosphorigen Säure mit Kalumpersulfat in Gegenwart von Jodion als Katalysator. Ohne diesen letzteren wird die phosphorige Säure durch das Kalumpersulfat nur ungemein langsam oxydiert. Gibt man jedoch Jodion hinzu, so wird dieses J' zu J₂ oxydiert, welches mit der phosphorigen Säure unter Rückbildung von Jodion reagiert.

Daß Jodionen in dieser Weise als Oxydationsüberträger fungieren, bewies Federlin dadurch, daß sich die Totalgeschwindigkeit der Reaktion als Summe der Geschwindigkeiten der beiden Stufenreaktionen ergab:

$$\begin{aligned}\frac{dJ}{dt} &= k_1 \cdot C_{S_2O_3} \cdot C_{J'} \\ - \frac{dJ}{dt} &= -k_2 \cdot C_{PO_2} \cdot C_J,\end{aligned}$$

$$\text{Totalgeschwindigkeit} = k_1 C_{S_2O_3} \cdot C_{J'} - k_2 C_{PO_2} \cdot C_J.$$

Bei der Mehrzahl der Katalysen, zu deren Erklärung Zwischenreaktionen herangezogen worden sind⁵⁾, steht dagegen der exakte kinetische Beweis für deren Vorhandensein noch aus und wird sich bei einer Anzahl derselben vielleicht nie erbringen lassen, trotzdem vieles für den Stufenverlauf spricht.

Wahrscheinlich ist, daß der Theorie der Zwischenreaktionen eine große Anwendbarkeit zukommt; keineswegs fügen sich ihr jedoch sämtliche Katalysen. Die große Gruppe der negativen Katalysen kommt nach Ostwald von vornherein dafür überhaupt nicht in Be-

¹⁾ Berzelius, Lehrbuch der Chemie, Wöhlers Uebersetzung, 4. Aufl., 2 (1835) 12.

²⁾ Ostwald, siehe unter anderem: Vortrag über Katalyse, Leipzig 1902, Zeitschr. f. Elektrochem. 7 (1901) 1000.

³⁾ Vgl. voriges Kapitel (Fußnote über den Bleikammerprozeß) S. 120.

⁴⁾ Federlin, Zeitschr. f. physik. Chem. 41 (1902) 565.

⁵⁾ Vgl. voriges Kapitel S. 117 ff.

tracht; denn, wie Ostwald¹⁾ betont hat, muß eine Reaktion, die über Zwischenprodukte langsamer verlaufen würde als auf dem direkten Wege, auf diesem letzteren erfolgen.

Aber auch bei den positiven Katalysen konnte Tafel²⁾ für die katalytische Wirkung der Salzsäure bei der Esterifizierung des Methylalkohols durch Säuren die Erklärung experimentell widerlegen, daß die Reaktion über Chlormethyl als Zwischenprodukt gehe. Denn wäre dies der Fall, so müßte nicht bloß die Esterifizierung des Methylalkohols durch Salzsäure allein einen rasch verlaufenden Vorgang repräsentieren, sondern der Zusatz von fertigem Chlormethyl zum Reaktionsgemisch müßte denselben beschleunigenden Einfluß ausüben wie die Salzsäure und deren Stelle vertreten können, was beides nicht zutrifft. Nach Petersen³⁾ vermag das Chlormethyl⁴⁾ nur infolge einer Umwandlung in Methylalkohol und Salzsäure, dank der letzteren, die Esterbildung zu beschleunigen.

Ebenso zeigten Jorissen und Reicher⁵⁾ bei der Oxydation der Oxalsäure unter dem katalytischen Einfluß von Mangansulfat, daß die Beschleunigung der Reaktion nicht an eine intermediäre Bildung von Manganoxalat geknüpft ist, da Manganoxalat eine weit geringere Oxydationsgeschwindigkeit besitzt als die freie Säure⁶⁾.

Während bei der eben besprochenen Untersuchung von Brode der Typus der Reaktion eine wirkliche Veränderung erleidet, indem die Reaktionsordnung gestört wird, gibt es eine Anzahl chemischer Prozesse, bei welchen nur scheinbar das Geleise, auf welchem der katalysierte Vorgang verläuft, ein anderes ist als die Bahn der unbeeinflussten Reaktion. Eine solche Bahnänderung kann dadurch vorgetauscht werden, daß ein und derselbe Körper zweierlei Umsetzungen erleidet, welche nebeneinander hergehen, jedoch in der Weise, daß

¹⁾ Ostwald, Vortrag, loc. cit. S. 21.

²⁾ Tafel, Zeitschr. f. physik. Chem. 19 (1896) 592.

³⁾ Petersen, Ebenda 20 (1896) 831.

⁴⁾ Ueber die Aethenifikation durch Jodäthyl siehe Alvario Reynoso, Ann. Chim. Phys. [8] 45 (1855) 475.

⁵⁾ Jorissen u. Reicher, Zeitschr. f. phys. Chem. 31 (1899) 154.

⁶⁾ Das Manganoxalat wird an und für sich offenbar überhaupt nicht oxydiert. Nach den Befunden von Jorissen und Reicher geht vielmehr die Oxydation dieses Salzes über die durch Hydrolyse aus demselben gebildete freie Oxalsäure. Es stimmt dies mit der auf die außerordentlich langsame Oxydation des Kaliumoxalats gestützten Anschauung von Downes und Blunt, Chem. News 36 (1877) 279, überein, wonach die Oxydation der Oxalsäure mit der Oxydation des Wasserstoffs beginnt.

die eine Umsetzungsart so stark dominiert, daß die andere übersehen wird.

Solche nebeneinander hergehende Reaktionen dürften wohl ziemlich verbreitet und die Ursache mancher Anomalien sein. So ist Bray¹⁾ der Ansicht, daß die merkwürdigen Resultate, welche sich bei der Untersuchung der Reaktionsgeschwindigkeit in Lösungen, die Jodkalium, Kaliumchlorat und Salzsäure²⁾ enthalten, ergeben haben, auf die Konkurrenz zweier Reaktionen zurückzuführen sind. Ebenso nimmt Blanchard³⁾ bei der Zersetzung des Ammoniumnitrits zwei unabhängig voneinander verlaufende Vorgänge an, die durch Wasserstoffionen und salpetrige Säure einzeln beschleunigt werden.

Ferner stützt sich eine wichtige Konzentrationsbestimmung der Wasserstoffionen auf die veränderte Spaltung, welche das Hydrazon der Oxalesigsäure⁴⁾ je nach der Stärke und Konzentration der im gleichen Reaktionsgemisch befindlichen Säure erleidet. Ursache der veränderten Spaltung ist hier der Umstand, daß das dissoziierte und das undissoziierte Molekül nebeneinander unter Bildung völlig verschiedener Umwandlungsprodukte zerfallen. Die dem dissoziierten Molekül entsprechende, unter Bildung von Kohlensäure und dem Hydrazon der Brenztraubensäure vor sich gehende Umsetzung wird gemäß dem die Dissoziation zurückdrängenden Wasserstoffionengehalt der Lösung hintangehalten. Die Wirkung der Wasserstoffionen kann demnach gegenüber dieser Reaktion als negative Katalyse aufgefaßt werden. Nebeneinander hergehende Reaktionen treten dann ferner bei der von Wegscheider⁵⁾ untersuchten Umlagerung des Cinchonins auf, welches Alkaloid unter dem Einfluß starker Mineralsäuren in mehrere isomere Basen übergeführt wird.

Es würde naheliegen, hier an eine gleichmäßige Beschleunigung

¹⁾ Bray, Journ. physical Chem. 7 (1903) 92

²⁾ Vgl. auch die Abhandlung von Ditz und Margosches, Ueber den Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration bei der Einwirkung der Halogenate, speziell des Jodats auf die Halogenide, Zeitschr. f. angew. Chem. 14 (1901) 1082.

³⁾ Blanchard, Ueber die Zersetzung des Ammoniumnitrits, Zeitschr. f. physik. Chem. 41 (1902) 681.

⁴⁾ Fenton u. Jones, Journ. Chem. Soc. 79 (1901) 91; Proc. Chem. Soc. (1901) 24; Proc. Camb. Phil. Soc. [2] 11 (1902) 108; Jones u. Richardson, Ueber eine neue Methode zur Bestimmung der Konzentration von Wasserstoffionen in Lösung, Cambridge Proc. 11 (1902) 837.

⁵⁾ Wegscheider, Ueber die Umlagerung des Cinchonins, Ein Beitrag zur Theorie der katalytischen Wirkung, Wien. Sitzungsber. 109 (1900) 248; Monatsb. f. Chem. 21 (1900) 361; Zeitschr. f. physik. Chem. 34 (1900) 290.

dieser verschiedenen Umlagerungsvorgänge unter dem Einfluß der generellsten Katalysatoren, der Wasserstoffionen, zu denken (Nach Wegscheider ist es jedoch die undissoziierte Säure, die als Katalysator fungiert, indem sie mit der umzulagernden Base ein intermediäres Additionsprodukt liefert¹⁾).

Bei der stark ausgeprägten Spezifität anderer Katalysatoren kommt es dagegen häufig vor, daß ein zugesetzter Kontaktkörper die eine dieser Umsetzungen stark beeinflusst, während er sich der anderen gegenüber indifferent verhält²⁾.

Ist es die dominierende Reaktion, welche dadurch beschleunigt wird, so erhalten wir den Eindruck einer völlig normalen Katalyse³⁾; ist es dagegen die unbeachtete Nebenreaktion, auf welche der Katalysator in positivem Sinne einwirkt, so wird das Feld von dieser behauptet, und der Reaktionsverlauf scheint dadurch ein völlig anderer geworden zu sein, wenigstens dann, wenn die Geschwindigkeit der katalysierten Nebenreaktion die Geschwindigkeit der nichtkatalysierten Hauptreaktion bedeutend übersteigt.

Die Geschwindigkeit ist demnach das ausschlaggebende Moment. Denn, wenn sich aus einer gegebenen Menge des Ausgangsmaterials gleichzeitig mehrere Körper bilden, so wird die Umsetzung zugunsten desjenigen Systems verschoben sein, das am raschesten entsteht, wie dies auch die Untersuchungen von Hollemann⁴⁾ und Slator⁵⁾ ergeben haben.

Der Katalysator vermindert also das dem Hauptprozeß zur Verfügung stehende Umsetzungsmaterial, indem er eine Nebenreaktion beschleunigt, die das letztere auf ihre Rechnung verbraucht. Im

¹⁾ Wegscheider führt die Katalyse in homogenen Lösungen darauf zurück, daß der Beschleuniger dadurch, daß er mit den Ausgangsstoffen in Reaktion tritt, die Zwischenstadien, welche nach Wegscheider bei jedem chemischen Vorgang durchlaufen werden, so modifiziert, daß der Prozeß beschleunigt oder „ermöglicht“ wird (Veigl S. 223.)

²⁾ Tanatar, Zeitschr. f. physik. Chem. 40 (1902) 475

³⁾ Im gleichen Sinne wirkt die Verzögerung des Nebenprozesses durch einen negativen Katalysator. Als solcher fungiert nach Gayon und Dupetit, Compt. rend 103 (1886) 883, das Wismutsulfitrat (1%ige Lösung) bei der Alkoholdgung. Die von Pasteur erkannte Nebengärung, vor allem bei Ruben- und Zuckerrohrmelassen, welche die Alkoholgewinnung qualitativ und quantitativ ungünstig beeinflusst, wird durch dieses Mittel hintangehalten.

⁴⁾ Hollemann, Studien über die gleichzeitige Bildung isomerer Substitutionsprodukte des Benzols. Rec. trav. chim. Pays-Bas 18 (1899) 267, 19 (1900) 79, 188, 364, 20 (1901) 206, 852.

⁵⁾ Slaton, Zeitschr. f. physik. Chem. 45 (1908) 513

Reaktionsgemisch werden daher die Produkte der Nebenreaktion um so mehr überwiegen, je größer die Geschwindigkeitsdifferenz ist zwischen dem nichtkatalysierten Hauptvorgang und dem katalysierten Nebenprozeß.

Es besteht aber noch eine andere Möglichkeit, das Verhältnis der Geschwindigkeiten der beiden Reaktionen zu verändern. Was durch Beschleunigung des Nebenprozesses erzielt wird, kann ebensogut durch Verzögerung des Hauptvorgangs durch negative Katalysatoren erreicht werden; denn Stärkung der schwachen und Schwächung der starken Reaktion führen zum nämlichen Resultat.

Die erste systematische Untersuchung über den Einfluß der Kontaktsubstanzen auf die Art der Reaktionsprodukte verdanken wir Reiset und Millon¹⁾. Diese schöne, wenn auch kaum beachtete Arbeit hat beinahe mehr hierhergehörige Beispiele zutage gefördert, als die ganze spätere Literatur zusammen.

Reiset und Millon zeigten, daß Ammoniumnitrat mit Platinmohr erhitzt nicht die gewöhnliche Zersetzung unter Stickstoffoxydulbildung erleidet, sondern daß hierbei Salpetersäure, Stickstoff und Wasser entstehen; sie fanden, daß bei Platinegegenwart aus dem salpetersauren Harnstoff bei 170—230° andere Produkte gebildet werden, als dieser Körper für sich allein erzeugt, und sie wiesen ferner auf eine ebensolche verschiedenartige Zersetzung mit und ohne Platin bei organischen Säuren hin²⁾. Das Erhitzen der letzteren für sich allein führte zu schmierigen Produkten und einem Gasgemisch, während bei der Anwesenheit von Platin kristallinische, farblose Körper neben nahezu reiner Kohlensäure resultierten.

In neuerer Zeit stießen auf ähnliche Verhältnisse Löw³⁾, Rimbach und Weber⁴⁾, Schade⁵⁾ usw. bei der Oxydation des Zuckers mit und ohne Platin. Zu Produkten, welche von denen der gewöhnlichen Zuckeroxydation abweichen, gelangten ferner auch Wurster⁶⁾, sowie Cross, Bevan und Smith⁷⁾, als sie die Oxydation der Glukose

¹⁾ Reiset u. Millon, Ueber die durch Kontakt bewirkten chemischen Erscheinungen, *Compt. rend.* 16 (1843).

²⁾ Loc. cit. historischer Teil, S. 12.

³⁾ Löw, *Ber. d. chem. Ges.* 23 (1890) 678, 885.

⁴⁾ Rimbach u. Weber, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 51 (1905) 480.

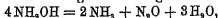
⁵⁾ Schade, siehe im folgenden

⁶⁾ Wurster, *Compt. rend.* 87 (1878) 1198.

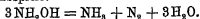
⁷⁾ Cross, Bevan u. Smith, *Proc. Chem. Soc.* 13 (1897/98) 115; *Journ. Chem. Soc.* 73 (1898) 459.

mittels Wasserstoffperoxyd durch Spuren von Ferrosulfat (0,0001 %) beschleunigten¹⁾

Häufig scheinen Stickstoffverbindungen die Tendenz zu haben, nach zwei verschiedenen Reaktionsgleichungen zu zerfallen. So zeigte Tanatar²⁾, daß sich das Hydroxylamin in Gegenwart von Platinschwarz³⁾ in alkalischer Lösung nach der folgenden Gleichung zersetzt⁴⁾:



während sich ohne Katalysator die Reaktion im wesentlichen unter Stickstoffbildung abspielt:

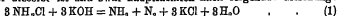


Nur spurenweise entsteht nebenher auch Stickstoffoxydul (Berthelot), wodurch der Beweis erbracht ist, daß der Katalysator nicht einen völlig neuen Vorgang bedingt, sondern nur einen schon vorhandenen enorm beschleunigt, der vorher seines langsamen Verlaufes wegen mit der Hauptreaktion nicht konkurrieren konnte.

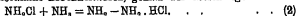
Wie beim Hydroxylamin, so vermögen auch bei dessen Chlorid, dem Monochloramin, zwei Vorgänge bei seiner Zersetzung zu konkurrieren, und diese in technischer Beziehung wichtige Reaktion repräsentiert den zweiten Typus.

Es ist das Verdienst Raschigs⁵⁾, diese interessante Katalyse untersucht und nutzbar gemacht zu haben.

Das Monochloramin⁶⁾ zersetzt sich in alkalischer Lösung um so rascher, je konzentrierter dieselbe ist und zwar hauptsächlich nach folgender Gleichung:



Nur in Spuren macht sich daneben noch eine andere Substanz geltend, von welcher Thiele⁷⁾ und später Luther und Schilow⁸⁾ Notiz genommen haben, und die Raschig als Hydrazin identifizierte. Es mußte daher noch eine andere Zersetzung des Monochloramins nebenherlaufen, gemäß der Gleichung:



¹⁾ Die gebildeten Produkte waren Ameisensäure, Essigsäure, Tartaronsäure usw.

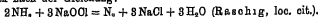
²⁾ Tanatar, Zeitschr. f. physik. Chem. 40 (1902) 475; Bull. Soc. Chim. [3] 30 (1903) 317, 318

³⁾ Wie Platinschwarz wirkt auch ein Zusatz von Oxydationsmitteln.

⁴⁾ Das Platinschwarz übt nach Tanatar seinen Einfluß durch Sauerstoffübertragung aus

⁵⁾ Raschig, Ueber Monochloramin, NH_2Cl . Vortrag, gehalten auf der 79. Versamml. d. Naturforscher u. Aerzte (1907); siehe Verhandl. d. Ges. d. Naturforscher u. Aerzte (1907), Teil 2, 1. Hälfte, S. 120.

⁶⁾ Diese Verbindung bildet sich bei der Einwirkung von Hypochlorit auf Ammoniak nach der Gleichung:



⁷⁾ Thiele, Ann. Chem. 273 (1893) 160.

⁸⁾ Luther u. Schilow, Zeitschr. f. physik. Chem. 46 (1903) 813.

Raschig versuchte nun, diese wertvolle Nebenreaktion zu steigern. Es gelang ihm dies bis zu einem gewissen Grade durch Anwendung großer Ammoniaküberschüsse bei der Bildung des Monochloramins und durch Temperaturerhöhung, welche letztere besonders den Verlauf der Nebenreaktion begünstigte.

Dabei stellte sich jedoch die außerordentliche Empfindlichkeit gegenüber katalytischen Einflüssen positiver und negativer Art heraus. Während die Gegenwart von Schwermetallspuren, wie Eisen, Kupfer, Blei und vor allem Kobalt¹⁾, diese Reaktion enorm beschleunigte, so daß so gut wie gar kein Hydrazin Zeit hatte, zu entstehen, fand Raschig, geleitet durch seine Hypothese der Rolle molekularer Deformationen bei der Katalyse²⁾, wirksame Verzögerer der betreffenden Hauptreaktionen in einer Anzahl Substanzen, welche die Eigenschaft haben, die Viskosität des Wassers stark zu erhöhen. So vermochten Stärke, Dextrin, alle Zuckerarten und Glycerin schon in ganz geringer Menge dem Reaktionsgemisch zugesetzt, die Ausbeute an Hydrazin bis auf 40—50% zu steigern, und mit Hilfe der noch visköseren Lösungen von Eiweiß, Kasein und tierischem Leim erzielte Raschig sogar Ausbeuten bis 80% der nach Gleichung (2) berechneten Hydrazinmengen, während umgekehrt viskositätserniedrigende Substanzen, wie Aceton, die Geschwindigkeit des wertlosen Vorganges steigern³⁾.

* *

Da es sich nun nach dem vorausgeschickten bei der scheinbaren Abänderung des Reaktionsverlaufes durch einen Katalysator nur um eine Geschwindigkeitsverschiebung zweier oder allgemein mehrerer Reaktionen handelt, nach welchen ein Körper zerfällt, so muß eine ebensolche Abänderung des Reaktionsverlaufes auch dann zu beobachten sein, wenn man den Einfluß vergleicht, welchen verschiedene Katalysatoren auf ein und dieselbe einer Doppelzersetzung unterliegende Substanz ausüben. Denn im allgemeinen werden sich ungleiche Katalysatoren den in Frage kommenden Vorgängen gegenüber qualitativ und quantitativ anders verhalten.

Auch nach dieser Richtung hin hat die Untersuchung von Reiset und Millon⁴⁾ wichtiges Material zutage gefördert, indem diese Forscher systematisch die Einwirkung von Platin, Bimsstein und Kohle auf dieselben Substanzen untersuchten und die Resultate vergleichend nebeneinanderstellten.

¹⁾ Dem spezifischen Katalysator der Chlorkalkzersetzung.

²⁾ Vgl. voriges Kapitel S. 103.

³⁾ Vgl. über den Zusammenhang zwischen Viskosität des Mediums und Reaktionsgeschwindigkeit die Untersuchungen von Buchböck einerseits und von Reformatsky und Levy andererseits (loc. cit. dieses Kapitel S. 174); siehe auch die Kapitel: Negative Katalyse und Physikalische Faktoren in der Katalyse.

⁴⁾ Reiset u. Millon, loc. cit.

So fanden sie, daß der Zersetzungsverlauf des Ammoniumnitrats unter dem Einfluß des Bimssteins die Mitte hält zwischen der nicht-katalysierten und der durch Platin katalysierten Reaktion. Da der Bimsstein dem Platin gleichsinnig, jedoch schwächer wie dieses wirkt, so wird der ursprüngliche Hauptvorgang bei Gegenwart von Bimsstein nicht so sehr in den Hintergrund gedrängt wie beim Platin, so daß sich das diesem Hauptvorgang entsprechende Zersetzungsprodukt, das Stickstoffoxydul, neben dem Stickstoff, der aus der beschleunigten Nebenreaktion resultiert, behaupten kann. Was den Einfluß der Kohle anbelangt, so machte sich derselbe unter den gleichen Verhältnissen beim Ammoniumnitrat durch eine explosionsartige Umwandlung dieser Körper geltend, welche Millon und Reiset mit einer neben der Kontaktwirkung stattfindenden chemischen Reaktion in Zusammenhang bringen. Bei der Oxalsäure¹⁾, deren Zersetzung durch Platin²⁾ oder Bimsstein nicht verändert wird, stellte sich ebenfalls ein abweichendes Verhalten der Kohle heraus, indem dieselbe eine völlig veränderte Oxalsäurespaltung bedingt.

Während sich das Platin in seinem Einfluß auf das Ammoniumnitrat dem Bimsstein überlegen zeigte, konstatieren Reiset und Millon verschiedenen organischen Säuren gegenüber das umgekehrte Verhalten. So bestand das entwickelte Gas bei der Spaltung der Zitronensäure in Gegenwart von Bimsstein aus reiner Kohlensäure, während bei Verwendung von Platin als Kontaksubstanz ein geringer, von Kahlauge nicht absorbierter Gasrest als Zeichen der ungleichen Zersetzung zurückblieb, und bei der überhaupt nicht katalysierten Re-

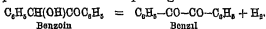
¹⁾ Mit der Oxydation der Oxalsäure beschäftigen sich eine Anzahl älterer und neuerer Untersuchungen, siehe Literatur darüber. Jorissen, *Maandblad voor Natuurwetenschappen* (1898) 100; *Zeitschr. f. angew. Chem.* 12 (1899) 521; Jorissen u. Reichei, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 31 (1899) 142; Nièpce de St. Viktor u. Corvisart, *Compt. rend.* 49 (1859) 368; *Ann. Chem.* 37 (1860) 112; Lemoine u. Poitevin, *Ann. Chim. Phys.* [3] 62 (1861) 192; Kesslei, *Ann. d. Physik* [2] 119 (1863) 227; Veinon Harcourt, *Report Brit. Assoc.* 1864, *Notes and abstracts* 28, de Vries, *Verslagen en mededeelingen der koninklijke Academie van Wetenschappen* [3] 1 (1884) 114, Duclaux, *Compt. rend.* 103 (1886) 1011; Downes u. Blunt, *Proc. Royal Soc.* 29 (1879) 219; Richardson, *Journ. Chem. Soc.* 65 (1894) 450, Riegler, *Zeitschr. f. anal. Chem.* 35 (1896) 522; Villiers, *Compt. rend.* 124 (1897) 1849, Vallot, *Etenda* 125 (1897) 857; Lemoine, *Etenda* 112 (1891) 936, 992, 1124; v. Georgievics u. Springer, *Monatsh. f. Chem.* 21 (1900) 419.

²⁾ Sule, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 28 (1899) 719, studierte neuerdings auch die Zersetzung von Oxalsäure bei Gegenwart von Platin, Palladium und Silber.

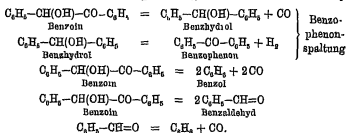
aktion erreichte der nicht absorbierte Betrag sogar 28% der Totalgasmenge¹⁾.

Im Hinblick auf das Verhalten der drei wohl zu unterscheiden- den Kontaksubstanzen Platinmohr, Bimsstein und Kohle kommen dann Reiset und Millon zum Schluß, daß die erwähnten Katalysatoren mit verschiedener Stärke auf dieselbe Substanz einwirken, und daß ein und derselbe Kontaktkörper sich bei Anwendung verschiedenartiger Stoffe dem einen gegenüber wirksam, dem anderen gegenüber aber indifferent verhalten kann. Damit haben sie zugleich den ersten experimentellen Beitrag geleistet für die schon von Berzelius ventilirte Frage des generellen oder spezifischen Charakters der Katalysatoren.

In den letzten Jahren ist ein schönes Beispiel für die ungleiche Einwirkung, welche verschiedene Katalysatoren auf die nämliche Substanz ausüben, von Knoevenagel und Tomasczewski²⁾ erbracht worden. Dieselben fanden, daß Benzoin bei Platingegenwart unter Wasserstoffentwicklung zersetzt wird, indem außer der Benzophenonspaltung hauptsächlich die Benzilsplaltung stattfindet:



Unter dem Einfluß von Palladiummohr wird dagegen neben der Benzophenonspaltung besonders die Benzolsplaltung des Benzoins begünstigt, und das dominierende gasförmige Produkt ist Kohlenoxyd:



¹⁾ Es wird damit in Zusammenhang stehen, daß die Gasentwicklung bei der Säure allein erst bei 175° vor sich geht, während sie beim Platin bei 165° und beim Bimsstein schon bei 155° stattfindet; denn je niedriger die Temperatur ist, bei welcher die katalysierte „Nebenreaktion“ relativ rasch verläuft, desto geringer muß die Geschwindigkeit der nebenhergehenden, nicht katalytisch beeinflussten „Hauptreaktion“ sein, die zu den ungleichen Zersetzungsprodukten führt.

²⁾ Knoevenagel u. Tomasczewski, Ueber das Verhalten des Benzoins bei höherer Temperatur und in Gegenwart katalytisch wirkender Substanzen, Ber. d. chem. Ges. 36 (1903) 2829.

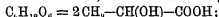
Ebenso zeigten Knoevenagel und Heckel¹⁾, daß sich aus dem Benzhydrol bei Gegenwart von Palladiummohr unter Wasserstoffentwicklung Benzophenon bildet (nach der zweiten Gleichung der eben angeführten Benzophenonspaltung). Beim Erhitzen des Benzhydrols mit Kupferpulver auf 210—220° konstatierten dagegen die nämlichen Forscher²⁾ eine Wasserabspaltung unter Bildung des Aethers:



Bei höherer Temperatur machte sich neben dieser Anhydrierung auch die erstgenannte bei Gegenwart von Palladiummohr beobachtete Reaktion geltend, und außerdem traten sekundäre Reduktionsprodukte wie Diphenylmethan und Tetraphenyläthan auf.

Das Demonstrationsobjekt *par excellence* für die verschiedenen Bahnen, welche die Katalysatoren dem Verlauf der Zersetzung einer Substanz zu geben scheinen, bietet der Traubenzucker.

Aus der Glukose entsteht unter dem Einfluß der Milchsäurebakterienzymase die Milchsäure³⁾ nach der Gleichung:



bei Gegenwart der Essigsäurebakterienoxydase⁴⁾ bildet sich unter Sauerstoffaufnahme Essigsäure, und ohne Sauerstoffaufnahme bildet sich das nämliche Produkt unter der Einwirkung der Glukazetase auf Traubenzucker⁵⁾; die Ameisensäuregärung der Dextrose⁶⁾ wird durch das Formyzym⁷⁾ bedingt, und die Zymase⁸⁾ endlich beschleunigt die

¹⁾ Knoevenagel u. Heckel, Ueber das Verhalten des Benzhydrols beim Erhitzen für sich und in Gegenwart von Palladiummohr. Ber. d. chem. Ges. 36 (1903) 2818.

²⁾ Dieselben, Ebenda 36 (1903) 2823.

³⁾ Buchner u. Meisenheimer, Ebenda 36 (1903) 634.

⁴⁾ Dieselben, Ebenda 36 (1903) 634.

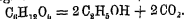
⁵⁾ Dieselben, Ebenda 36 (1903) 634, 38 (1905) 622.

⁶⁾ Daß auch bei der Gärung durch lebende Hefe unter Umständen Ameisensäure auftritt, konstatierte Thomas, Compt. rend. 136 (1903) 1015.

⁷⁾ Kobert, Biochem. Zentralbl. 2 (1903) 37, Omilianski, Chem.-Ztg. (Ref.) 28 (1904) 27, Buchner, Ber. d. chem. Ges. 31 (1898) 572.

⁸⁾ Buchner u. Hahn, Zymasegärung (1903). Bei Zymase analog verhalten sich die aus den Preßsaften von Pankreas, Muskeln, Leber und Lunge durch Fällung mit Alkohol und Aether gewonnenen Enzyme, welche hochinteressante Tatsache von Stoklasa, Oesterr. Chem.-Ztg. 6 (1903) 289; Zentralbl. f. Physiol. 17 (1903) 154, 465, 815, und Stoklasa u. Ozeiny, Ber. d. chem. Ges. 36 (1903) 4068, festgestellt worden ist. Gegen die Annahme einer alkoholischen Gärung bei der Intraorganoxydation des Zuckers haben sich andererseits F. Blumenthal, Deutsche med. Wochenschr. 29 (1903) 961, und Feinschmidt, Hofmeisters Beitr. 4 (1903/04) 511, ausgesprochen.

bekannteste Spaltungsreaktion des Zuckers, die alkoholische Gärung¹⁾:



Es scheint jedoch, als ob es sich bei den Spaltungen des Traubenzuckers nicht sowohl um eine Aenderung der Reaktionsbahn als um eine Verschiebung des Reaktionszieles durch die diversen Katalysatoren handelt²⁾, denn Schade³⁾ hat in seinen schönen Untersuchungen, in denen etwas von dem chemischen Spürsinn eines Berzelius steckt, diese verschiedenen fermentativen Spaltungen in farsinniger Weise miteinander kombiniert, und es ist ihm gelungen, teils auf Grund seines eigenen, teils auf Grund des schon bestehenden experimentellen Materials die eben erwähnten fermentativen Gärungsvorgänge mit Hilfe von anorganischen Katalysatoren zu kopieren und ihre gegenseitige Abhängigkeit durch Ueberführung der einzelnen Phasen in-einander darzutun.

Hoppe-Seyler⁴⁾ und Kiliani⁵⁾ hatten schon die Bildung von Milchsäure aus Dextrose nachgewiesen, und Schützenberger⁶⁾ und Duclaux⁷⁾ gelang es, durch Anwendung starker Alkalilauge die Reaktion so zu leiten, daß 60 % des Ausgangsmaterials in Milchsäure umgewandelt wurden. Auch Nencki und Sieber⁸⁾ konstatierten

¹⁾ Außerdem kommt noch ein von den erwähnten wahrscheinlich unabhängig verlaufender Vorgang in Betracht, welchem Glycerin und Bernsteinsäure ihre Entstehung verdanken; vgl. darüber Buchner u. Rapp, Ber. d. chem. Ges. 34 (1901) 1526; Seifert u. Reich, Zentralbl. f. Bakteriologie 12 (1904) II, 574.

²⁾ Vgl. Hobei, op. cit. S. 175.

³⁾ Schade, Die Bedeutung der Katalyse für die Medizin, Kiel 1907, S. 86 ff.; Zeitschr. f. physik. Chem. 57 (1907) 1; Buchner, Meisenheimer u. Schade, Ber. d. chem. Ges. 39 (1906) 4217.

⁴⁾ Hoppe-Seyler, Ber. d. chem. Ges. 4 (1871) 396, vgl. auch Ebenda 4 (1871) 847.

⁵⁾ Kiliani, Ebenda 15 (1882) 701.

⁶⁾ Schützenberger, Compt. rend. 76 (1873) 470.

⁷⁾ Duclaux, Ebenda 94 (1882) 169, 103 (1888) 882, 104 (1887) 294; Annales de l'Institut Pasteur 7 (1893) 751, 10 (1896) 168, Annales de l'Institut National Agronomique 10 (1886).

⁸⁾ Nencki u. Nadina Sieber, Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] (1881) 502; Nencki [vgl. Hahn, Nekrolog für Buchner, Ber. d. chem. Ges. 35 (1902) 4511], war der Ansicht, daß bei der physiologischen Zuckerverbrennung Milchsäure als Zwischenprodukt auftritt. Wie Buchner fand, vermag auch das Glykogen Milchsäure zu liefern, Ber. d. chem. Ges. 33 (1900) 3314. Es ist dabei die Annahme eines besonderen Milchsäureenzymes nicht unbedingt notwendig, da die Zymase der Organpreßsäfte [Stoklasa u. Czeiny, Ber. d. chem. Ges. 36 (1903) 4068] wie auch die gewöhnliche Zymase aus Hefepreßsaft als Nebenprodukt der Gärung Milchsäure bilden [Ahrens, Zeitschr. f. angew. Chem. 13 (1900) 488, Meisenheimer, Zeitschr. f. physiol. Chem. 37 (1903) 526].

eine mit zunehmender Alkaleszenz (0,3—1% KOH) steigende Geschwindigkeit der Milchsäurebildung. Ferner war es Duclaux, der aus einer alkalischen Dextroselösung bei Luftabschluß unter Mitwirkung des Sonnenlichts 2—5% Alkohol und Kohlensäure erhalten hatte¹⁾. Kohlensäure neben einem nach Essigester²⁾ riechenden Oel konstatierte schon M. Traube³⁾ bei der Einwirkung von Platinmohr auf Glukoselösungen bei 150—160°. Geringe Mengen von Alkohol erhielten ferner Buchner und Meisenheimer⁴⁾ beim Kochen von Invertzucker mit starker Natronlauge.

Auch Berthelot⁵⁾ erwähnt die Bildung von Alkohol in Glukoselösungen, die von Wechselströmen durchflossen werden, während Brown⁶⁾ unter der Einwirkung eines kräftigen elektrischen Stromes aus Traubenzuckerlösungen Ameisensäure, Essigsäure und verschiedene Gase erhielt⁷⁾.

¹⁾ Dieses Resultat haben Buchner und Meisenheimer bestätigt [Ber. d. chem. Ges. 37 (1904) 422]; siehe ferner Dieselben, Ebenda 38 (1905) 624; aus letzteren Versuchen geht hervor, daß das Sonnenlicht nicht nötig ist.

²⁾ Nach Béchamp u. Duclaux, siehe E. Kayser, Die Hefe, München 1898, S. 67, sowie Reisch, Zentralbl. f. Bakteriologie, 14, 2. Abt. (1905) 572, tritt Essigsäure auch als Nebenprodukt der gewöhnlichen Gärung auf. Auch hat M. J. Béchamp, Ann. Chim. Phys. [5] 10 (1877) 278; siehe auch M. A. Béchamp, Compt. rend. 71 (1870) 69, die Bildung von Alkohol aus Essigsäure unter dem Einfluß von Mikroorganismen beobachtet.

³⁾ Traube, Ber. d. chem. Ges. 7 (1874) 115.

⁴⁾ Buchner u. Meisenheimer, Ebenda 38 (1905) 624.

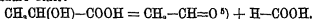
⁵⁾ Berthelot, Ueber die Benützung von Wechselströmen in der Chemie und die Theorie ihrer Wirkungen, Compt. rend. 87 (1878) 949; Ann. Chim. Phys. 8 (1904) 299. Berthelot erklärt die Alkoholbildung dadurch, daß die Glukoselösungen erst durch Oxydation Kohlensäure liefern und dieses würde dann durch Reduktion in Alkohol übergehen.

⁶⁾ Brown, Zeitschr. d. Ver. d. deutschen Zuckerind. 23, 54; Chem. News 25 (1872) 249. Ueber den Einfluß des Druckes auf die alkoholische Gärung siehe Brown, Journ. Chem. Soc., Oktober 1878.

⁷⁾ Damit ist der Traum eines Döbereiners, Gay-Lussac und Schweigger tatsächlich in Erfüllung gegangen. Döbereiner war es, der als erster vor einem Jahrhundert ungefähr den Satz aufgestellt hatte, daß *der Gärungsprozeß ein elektrochemischer oder galvanischer sein müsse* [Schreiben Döbereiners an Schweigger, Ueber die Gärung, Schweiggers Jahrb. 11 (1824) 457] (Diese Arbeiten stammen aus Döbereiners Bayreuther Zeit, also aus dem ersten Dezennium des vorigen Jahrhunderts).

Bald nach Döbereiner wurde derselbe Gedanke von Gay-Lussac, Journ. Chim. Phys. [1] 2 (1811) 198, folgendermaßen ausgedrückt. „*Man wird versucht zu glauben, daß die Gärung von einem galvanischen Prozeß herrühre und einige Analogie mit der gegenseitigen Niederschlagung der Metalle habe.*“

Anderseits war ebenfalls von Duclaux¹⁾ gezeigt worden, daß aus milchsäurem Calcium im Sonnenlicht Alkohol und Essigsäure entstehen. Hanriot²⁾ erhielt ferner beim Erhitzen des namlichen Salzes mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sogar bis 25 % Alkohol neben Azeton, und Alkoholbildung beobachten auch Fitz³⁾ und Mazé⁴⁾ bei der Einwirkung von Pasteurs Buttersäureferment und von dem Schimmelpilz *Eurotiosis Gayoni* auf milchsäurehaltige Nährlösungen. Mit Säuren dagegen findet leicht ein Zerfall der Milchsäure in Azetaldehyd und Ameisensäure statt:



Schon Döbereiner⁵⁾ wies die Bildung von Ameisensäure nach beim Behandeln von Zucker mit verdünnter Schwefelsäure und Braunstein. Milagouti⁷⁾ konstatierte gleichfalls die Entstehung von Ameisensäure, wenn Zucker mit irgend welchen Säuren bei Luftzutritt behandelt wurde, während bei Luftabschluß nur Humussäure gebildet wird, und Liebig⁸⁾ bemerkte die Entstehung von Aldehyd aus Glukose

St. Claire Deville und Debray⁹⁾ hatten nun gefunden, daß Rhodium- und Iridiumnahr die Ameisensäure in Wasserstoff und Kohlensäure zerlegen, welchen Zerfall Hoppe-Seyler¹⁰⁾ in völlige Analogie zu der fermentativen Gärung setzte, den die Ameisensäure

Da jedoch Döbereiner weder mit Hilfe einer Batterie die Wirksamkeit des Ferments auf eine Zuckelösung imitieren konnte, noch bei zahlreichen anderen hiehin gerichteten Versuchen zu einem positiven Resultat gelangte, so gab er seine Ansicht schließlich auf (siehe sein Schreiben an Schweigger, loc cit). Nichtsdestoweniger hielt Schweigger mit Hartnäckigkeit den Gedanken seines Freundes fest und antwortete diesem [Schweiggers Jahrb. 11 (1824) 460], daß er seine Bedenken nicht teile, und daß es „*notwendig gelingen müsse*“, Gärung mit Hilfe einer Voltaschen Säule anzuregen. Auch erwähnt er, daß er 1817 mit Vogel Versuche verabredet habe, um elektrische Batterien durch gärende Flüssigkeiten zu erzeugen.

¹⁾ Duclaux, Compt rend 103 (1886) 882. Wislicenus, Ann. Chem. 125 (1863) 51, hatte schon im Gegensatz zu Tollens, Ber. d. chem. Ges. 18 (1885) 1886, eine Zersetzung der Milchsäure in alkalischer Lösung wahrgenommen.

²⁾ Hanriot, Bull. Soc. Chim. 43 (1885) 417, 45 (1886) 80.

³⁾ Fitz, Ber. d. chem. Ges. 13 (1880) 1310

⁴⁾ Mazé, Ann. de l'Inst. Pasteur 16 (1902) 446; Compt. rend. 134 (1902) 241, [1] (1904) 1514.

⁵⁾ Liebig, Ann. Chem. 113 (1860) 16

⁶⁾ Döbereiner, Ann. Chem. 8 (1882) 114, und Schweiggers Journ. [8] 63 (1831) 363.

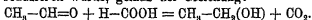
⁷⁾ Milagouti, Journ. f. prakt. Chem. 5 (1885) 479.

⁸⁾ Loc. cit. Fußnote 5.

⁹⁾ St. Claire Deville u. Debray, Compt. rend 78 (1874) 1782.

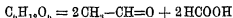
¹⁰⁾ Hoppe-Seyler, Ber. d. chem. Ges. 16 (1883) 120.

unter dem Einfluß des Kloakenschlammes erfährt. Und diese Reaktion war es, auf welche Schade¹⁾ sein Augenmerk richtete; denn es war dadurch die Möglichkeit gegeben, daß der aus der Ameisensäure in Freiheit gesetzte Wasserstoff im „statu nascendi“ den Aldehyd zu Alkohol reduzieren würde, gemäß der Gleichung:



Tatsächlich ist es auch Schade gelungen, mit Hilfe von Rhodiummohr das Gemisch von Acetaldehyd und Ameisensäure nach dieser Gleichung in Alkohol (60—70%) und Kohlensäure umzuwandeln. Was die Bildung des Aldehyds und der Ameisensäure anbetrifft, so war Schade ursprünglich der Ansicht, daß dieselben einer glatten katalytischen Spaltung des Zuckers entstammen, da er in Bestätigung einer Arbeit von Framm²⁾ als einzige Produkte der Zuckerspaltung in alkalischer Lösung Ameisensäure und Acetaldehyd erhalten zu haben glaubte.

Die von Buchner, Meisenheimer und Schade³⁾ unternommene Nachprüfung ergab jedoch, daß die von Framm und Schade untersuchte Zuckerzersetzung ein komplizierter Oxydationsvorgang⁴⁾ ist und keineswegs dem von letzterem gegebenen einfachen Schema



entspricht. Auch wurden nur Spuren Aldehyd gefunden⁵⁾.

Die zweite Phase der Schadeschen Anordnung, die Umwand-

¹⁾ Schade, Ueber die Vergärung des Zuckers ohne Enzyme, Zeitschr. f. physik. Chem. 57 (1907) 1.

²⁾ Framm, Pflügers Archiv 64 (1896) 587.

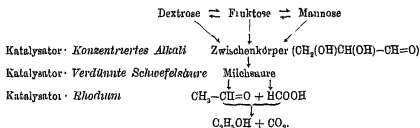
³⁾ Buchner, Meisenheimer u. Schade, Zur Vergärung des Zuckers ohne Enzyme, Ber. d. chem. Ges. 39 (1906) 4217; siehe ferner Schades Berichtigung, Zeitschr. f. physik. Chem. 60 (1907) 510.

⁴⁾ Die durch Schwermetallverbindungen bewirkten katalytischen Zucker-oxydationen sind von großer analytischer Bedeutung. Vgl. z. B. Zucker-oxydation mit Kupferhydroxyd und Natriumlauge, Nef, Ann. Chem. 335 (1904) 331. Die Fruktosezerersetzung durch rotes Quecksilberoxyd und Barythydrat, Bornstein u. Heizfeld, Ber. d. chem. Ges. 18 (1885) 2353; Ruff, Ebenda 32 (1899) 3680.

⁵⁾ Immerhin vermögen unter anderen Bedingungen größere Mengen Aldehyd zu entstehen. So findet er sich als Nebenprodukt bei der gewöhnlichen Alkoholvergärung, Lippmann, Chemie der Zuckerarten 1 (1904) 381, bei der Milchsäuregärung, Ebenda 1 (1904) 414, und in beträchtlicher Menge bei den Gärungen, hervorgerufen durch *Monica albicans* [Linossier, Bull. Soc. Chim. [4] 3 (1908) 697], *Bacter. suaveolens* [Slavo u. Gossio, Compt. rend. 91 (1880) 253] und *Amylobacter. aethylicus* [Duclaux, Ebenda 96 (1883) 122]. Nach Schützenberger u. Destriem, Jahresber. d. Chem. 1879, 1067; siehe auch Schützenberger, Compt. rend. 80 (1875) 328, 497, ist der Aldehyd ein echtes Gärprodukt.

lung von Ameisensäure und Azetaldehyd in Alkohol und Kohlensäure, besteht dagegen zu Recht und bildet das ergänzende Glied für die ausgezeichneten Untersuchungen von Buchner und den übrigen vorhin erwähnten Forschern, Untersuchungen, die nach Buchner und Meisenheimer¹⁾ als Hauptergebnis den Nachweis ergeben haben, „daß die Milchsäure bei der Spaltung des Zuckers eine große Rolle spielt und wahrscheinlich als Zwischenprodukt der alkoholischen Gärung auftritt“²⁾.

Die Zuckerspaltung mit Hilfe von anorganischen Katalysatoren würde nun nach Schade dem folgenden Schema entsprechen:



Man könnte gegen die Analogie der anorganischen und der fermentativen Zymasegärung einwenden, daß im ersten Fall nur durch eine kunstvolle Hintereinanderschaltung geeigneter Katalysatoren ein der Wirkung des Fermentes analoges Resultat erzielt werden könne. Es ist jedoch sehr wohl möglich, daß auch bei der fermentativen Gärung keineswegs nur ein Enzym beteiligt ist³⁾.

¹⁾ Buchner u. Meisenheimer, Die chemischen Vorgänge bei der alkoholischen Gärung, Ber. d. chem. Ges. 37 (1904) 420, 39 (1906) 3201.

²⁾ Hierfür spricht auch der Befund von Stoklasa, Czerny u. Jelinek, Biochem. Zentralbl. 1 (1902/03) 358, wonach bei der Wirkung des Milchsäureenzym Alkoholbildung konstatiert werden kann. Auch Stoklasa, Enest u. Chocensky, Zeitschr. f. physiol. Chem. 50 (1907) 303, haben bei der anaeroben pflanzlichen Atmung die Bildung von Milchsäure, Alkohol und Kohlensäure festgestellt. Diese Forscher nehmen an, daß die Umwandlung der Milchsäure in die letztgenannten Endprodukte der alkoholischen Gärung durch das von ihnen als Laktacidase bezeichnete Ferment bewirkt wird, während die Bildung der Milchsäure an eine Zymase gebunden ist.

³⁾ Buchner, Bericht des 5 internationalen Kongresses für angewandte Chemie, Chem.-Ztg. 27 (1903) 570; Neumeister, Ber. d. chem. Ges. 30 (1897) 2964; Pfeffer, Verhandl. d. Ges. d. Naturforscher u. Aerzte, II, 1 (1899) 210; Aberson, Rec. trav. chim. Pays-Bas 22 (1903) 78; Heizog, Zeitschr. f. physiol. Chem. 37 (1902) 149. Buchner hat auch an das Vorhandensein eines milchsäurebildenden und eines milchsäurezersetzenden Enzyms gedacht. Es möge an dieser Stelle noch erwähnt sein, daß neuerdings Sclator, Proc. Chem. Soc. 24

Hierfür spricht der Umstand, daß die Zymase regelmäßig von einem reduzierenden Enzym begleitet ist, das in naher Beziehung zu der ersten genannten steht¹⁾. Andererseits ist es aber auch möglich, wie die Versuche von Duclaux²⁾ gezeigt haben, in kontinuierlicher Folge aus einer alkalischen Zuckerlösung Alkohol zu gewinnen.

Noch kompliziertere Beispiele für die „*Änderung des Zersetzungsverlaufes*“ einer chemischen Substanz unter dem Einfluß verschiedenartiger Katalysatoren bieten dann naturgemäß die Eiweißkörper und Proteide dar. Der hochmolekulare Bau derselben bringt es mit sich, daß dieselben nach einer großen Zahl verschiedenartiger Richtungen freiwillig, wenn auch äußerst langsam zerfallen.

Wirkt nun ein bestimmtes Ferment³⁾ auf das betreffende Protein ein, so gelangt die durch diesen Katalysator gerade beschleunigte Reaktion die Oberhand, gerade so wie dies weiter oben auseinander gesetzt wurde.

Als völlige Analoga der Fermente werden bekanntlich die Toxine angesehen, und es ist daher nur eine logische Konsequenz der vorausgegangenen Erörterungen, wenn man in der verheerenden Wirkung, welche toxische Bakterienenzyme auf den Organismus ausüben, eine durch das betreffende Toxin katalytisch beschleunigte Zerfallsreaktion von protoplasmatischen Elementen erblickt.

*

Kehren wir zu einfacheren Fällen zurück, so kann ein anderer Reaktionsverlauf auch für ein und denselben Katalysator durch eine Veränderung der Reaktion des Mediums herbeigeführt werden. Es ist dies eine Veränderung, die im Grunde gleichbedeutend ist mit einer Additionswirkung mehrerer Katalysatoren.

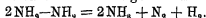
(1909) Nr. 335, die Möglichkeit ins Auge gefaßt hat, daß in der Hefe drei Enzyme vorhanden seien, welche gegenüber den verschiedenen Zuckern eine spezifische Wirksamkeit entfalten, und zwar würde die „*Glukozymase*“ Glukose und Fruktose, die „*Galaktozymase*“ die Galaktose, und die „*Mannozymase*“ die Mannose fermentieren.

¹⁾ Daher vermag Hefe mit Schwefelblume oder Thiosulfat Schwefelwasserstoff [Buchner-Hahn, Zymasegährung (1903) 342, 343, 347, 348] und Methylkaptan [Rubner, Archiv f. Hyg. 19 (1898) 186] zu entwickeln. Die nämliche Wirkung ruft auch das rhodiumhaltige Amensäure-Aldehydgemisch hervor [Schade, Zeitschrift f. physik. Chem. 57 (1907) 1].

²⁾ Duclaux, loc. cit.

³⁾ Eventuell auch ein anorganisches

So zeigte Tanatar¹⁾, daß eine rein wäßrige Lösung von Hydrazin unter dem Einfluß des Platins folgendermaßen zerlegt wird:

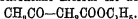


Eine alkalische Hydrazinlösung erfährt dagegen bei Platiningegenwart die folgende Zersetzung:

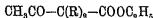


Aber nicht allein die Aenderung des Reaktionscharakters²⁾ kann einen derartigen Einfluß ausüben, sondern auch bloße Schwankungen der alkalischen oder sauren Reaktion des Mediums vermögen einen anderen Spaltungsmodus zur Herrschaft zu bringen.

Der typische Repräsentant hierfür ist der Azetessigester

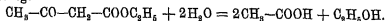


Er sowohl als seine Abkömmlinge, Dimethyl- und Aethylmethylazetessigsäure usw.



sind dadurch ausgezeichnet, daß sie je nach der Konzentration des Alkalis oder der Reaktion der Lösung zwei verschiedene Zersetzungsarten, „Ketonspaltung“ oder „Saurespaltung“, erfahren³⁾. Die Ketonspaltung findet statt unter dem Einfluß von verdünnten wäßrigen Alkalien⁴⁾ und entspricht der folgenden Gleichung:

$\text{CH}_3\text{CO—CH}_2\text{—COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{—COCH}_3 + \text{CO}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$,
während konzentrierte alkoholische Kalilauge die Saurespaltung⁵⁾ bedingt:



Daß die Art und Menge der erhaltenen Spaltungsprodukte von der gewählten Alkalikonzentration abhängig ist, darauf hat auch

¹⁾ Tanatar, Katalyse des Hydrazins, Zeitschr. f. physik. Chem. 41 (1902) 37.

²⁾ Also von alkalischer zu neutraler oder saurer Reaktion.

³⁾ Wislicenus, Ann. Chem. 186 (1877) 161, 190 (1878) 275.

⁴⁾ Im selben Sinne wirkt verdünnte Schwefelsäure. Siehe z. B. Krafft, Lehrb. d. org. Chem., 3. Aufl. 1901, S. 184.

⁵⁾ Es ist dies ein Beispiel für jene Fälle, die man besonders in früherer Zeit mit Hilfe der Vorstellung der „prädisponierenden Verwandtschaft“ erklärte, indem man annahm, daß die Kalilauge auf das Molekül in dem Sinne einwirke, daß dasselbe das Bestreben erlange, eine Substanz von entgegengesetztem Charakter, also hier eine Säure zu erzeugen, welche mit der Kalilauge unter Salzbildung zu reagieren vermag. Der richtige Kern dieser Anschauung scheint mir der zu sein, daß von zwei oder mehr Reaktionen, nach welchen ein Körper zerfällt, diejenige am meisten begünstigt wird, welche zu Produkten führt, die mit dem einwirkenden Körper zu reagieren und damit aus dem Reaktionsgemisch entfernt zu werden vermögen. Indem für diese Reaktion der geschwindigkeitsvermindernde Einfluß der Endprodukte wegfällt, erlangt sie das Uebergewicht.

Schade¹⁾ bei seinen Zuckerzersetzungsversuchen aufmerksam gemacht, und er sowohl wie vor ihm Buchner und Meisenheimer²⁾ bringen die katalytische Wirkung mit einer durch dieselbe bedingten molekularen Umlagerung in Zusammenhang, welche der betreffenden Spaltung vorausgeht. Diese für den Traubenzucker durch die vorzüglichen Untersuchungen von Lobry de Bruyn und Alberda van Ekenstein³⁾ experimentell bewiesene Umlagerung⁴⁾ ist schon im Jahre 1857 von Schönbein⁵⁾ und im Jahre 1870 von v. Baeyer⁶⁾, wenn auch in etwas anderer Weise, ausgedrückt worden. Letzterer stellte die Hypothese auf, daß die Spaltung des Traubenzuckers in Alkohol und Kohlensäure in zwei Phasen verlaufe, von welchen die eistere in einer mit Hydroxylverschiebung verbundenen Umlagerung bestehe.

Die Spaltung der Kohlenstoffkette würde dann nach v. Baeyer dort eintreten, wo sich der Sauerstoff angehäuft hat, und zwar entweder unter Bildung des äußeren Anhydrids der Milchsäure (Milchsäuregärung) oder unter Bildung des äußeren Anhydrids der Äthylkohlenensäure (alkoholische Gärung).

Eine aller Wahrscheinlichkeit nach ebenfalls hieher gehörige Reaktion, die sich durch eine auffallende Variabilität ihrer „Bahn“ gegenüber Schwankungen der Temperatur sowohl als der Katalysatorkonzentration auszeichnet, hat

¹⁾ Schade, Zeitschr. f. physik. Chem. 57 (1907) 1.

²⁾ Buchner u. Meisenheimer, Ber. d. chem. Ges. 37 (1904) 422.

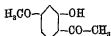
³⁾ Lobry de Bruyn u. Alberda van Ekenstein, Ebenda 28 (1895) 3078; vgl. das vorhin behandelte Gärungsschema, siehe ferner das vorige Kapitel S. 104.

⁴⁾ Die Biotation der Zuckerarten beweist ebenfalls deren Umlagerungsfähigkeit. Siehe über die Biotation der Glukose: Urech, Ber. d. chem. Ges. 16 (1883) 2270, 17 (1884) 1547, 18 (1885) 3059; Trey, Zeitschr. f. physik. Chem. 18 (1895) 198, 22 (1897) 460. 46 (1903) 620; Levy, Ebenda 17 (1895) 301; Osaka, Ebenda 35 (1900) 661; Schadee van der Does, Chem.-Ztg. (Rep.) 25 (1901) 66; Lowry, Proc. Chem. Soc. 15 (1899/1900) 25, 19 (1903/04) 156; siehe ferner Tanret, Journ. Pharm. 6, 1, 147; Compt. rend. 120 (1895) 1060; Zeitschrift f. physik. Chem. 53 (1905) 692; Roux, Ann. Chim. Phys. [7] 30 (1903) 322; Milroy, Zeitschr. f. physik. Chem. 50 (1905) 443. Siehe über die Biotation der Fruktose: Brown u. Pickering, Journ. Chem. Soc. London 71 (1897) 756; Osaka, Zeitschr. f. physik. Chem. 35 (1900) 703; Rimbach u. Weber, Ebenda 51 (1905) 473; Weber, Inaug.-Dissert., Rostock 1904. Auch der Rohrzucker kommt nach J. Meyer, Ebenda 62 (1908) 59, in α - und β -Form vor. Die β -Form entspricht Arrhenius' „aktivem Rohrzucker“.

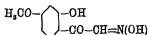
⁵⁾ Schönbein, Jahresber. d. Chem. 1857, 62; vgl. voriges Kapitel.

⁶⁾ v. Baeyer, Ber. d. chem. Ges. 3 (1870) 73.

nich selbst längere Zeit beschäftigt¹⁾ Bei Versuchen, die Isonitrosogruppe in die Seitenkette des Päonols



einzuführen, erhielt ich statt des erwarteten Oxims des Orthooxy-paramethoxybenzoyloformaldehyds



in überaus wechselnden Mengenverhältnissen vier neue stickstofffreie Körper in schonen weißen Kristallen, von denen drei vom Schmelzpunkt 200°, 164° und 243° auf die Formel eines Anhydropäonols $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}$, stimmten, während die vierte Substanz vom Schmelzpunkt 174–176° ein Molekül Wasser mehr enthielt. Auch der Dimethyläther des Gallacetophenons scheint unter dem Einfluß der salpetrigen Säure²⁾ ähnliche Kondensationsprodukte zu liefern.

Endlich sei noch der Fall erwähnt, wo die Reaktionsordnung bei gleichem Katalysator und gleichem Substrat

¹⁾ Die Versuche über diese merkwürdige Kondensation zweier Moleküle Päonol habe ich bisher noch nicht publiziert, da es mir gegenwärtig an Zeit fehlt, den Konstitutionsbeweis der schwer rein zu gewinnenden Kondensationsprodukte zu erbringen. Von dem relativ noch am leichtesten zugänglichen Anhydropäonol vom Schmelzpunkt 200° wurde die in langen feinen, asbestartig sich verfilzenden weißen Nadelchen kristallisierende Acetylverbindung dargestellt (Schmelzpunkt 188°), sowie das in zwei Modifikationen, in roten und gelben Kristallen auftretende Kondensationsprodukt mit Benzaldehyd (Schmelzpunkt 208°), das auf die Formel $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_2$ (1 Mol. Benzaldehyd war demnach eingeheten) stimmte. Die (bei der Acetylverbindung des Anhydropäonols ausgeführte) Methoxylbestimmung ergab zwei intakte Methoxylgruppen. Von den übrigen Anhydropäonolen konnten zwar schön kristallisierende Derivate (Bromid, Bromwasserstoffabspaltungsprodukt) gewonnen werden; aber bisher in nicht zur Analyse hinreichender Quantität. (Wokez, Bisher nicht veröffentlichte Mitteilung)

²⁾ Daß die salpetrige Säure eine wesentliche Rolle spielt, obschon sie in die Endprodukte der Reaktion nicht mit eingeht, und obschon eine katalytische Kondensationswirkung der salpetrigen Säure noch nicht bekannt ist, muß daraus geschlossen werden, daß es niemals gelang, etwas anderes als nur Spuren einer undefinierbaren Substanz neben Päonol zu erhalten, wenn die Kondensationsversuche bei Abwesenheit von salpetriger Säure unter denselben Bedingungen ausgeführt wurden. Die sonst Aldolkondensationen so leicht bewirkende Salzsäure erwies sich als völlig wirkungslos, solange kein Amylnitrit, das sehr rein sein muß, zugegen war. Es gelang auch nicht, die salpetrige Säure (Amylnitrit und HCl) durch irgendwelche andere Kontaktsubstanzen zu ersetzen. Auch daraus geht eine intermediäre Beteiligung der salpetrigen Säure, resp. ihres Anhydrids oder dessen Komponenten NO_2 und NO , hervor, daß die braunen Stickstoffdioxiddämpfe von der Lösung beim Umschütteln des Reaktionsgemisches unter Entfärbung absorbiert werden; erst allmählich tritt beim Erkalten und Stehenlassen des Gemisches eine Braunfärbung der Lösung wieder auf, die an eine Wiederabspaltung denken läßt.

eine andere ist, je nachdem das betreffende Substrat für sich allein oder in Gegenwart eines zweiten derselben Veränderung unterliegenden Körpers in der Lösung vorhanden ist¹⁾. Clara Benson²⁾ fand nämlich, daß Reaktionsordnung und Geschwindigkeit der Oxydation von Ferrosulfat und Jodkalium durch Chromsäure verschieden ist, je nachdem die beiden Substanzen einzeln oder gemeinsam der Oxydation unterliegen. Clara Benson hält es für möglich, daß die Ursache für dieses eigenartige Verhalten auf die Bildung eines Ions FeJ' zurückzuführen sei, dessen Oxydation den Hauptvorgang ausmacht³⁾.

Autokatalyse.

Den bisher besprochenen Fällen von Katalyse war bei aller Verschiedenheit doch das eine gemeinsam: Die Katalysatormenge blieb im Verlauf der Reaktion konstant. Es war mit anderen Worten in dem beschleunigten Vorgang kein Moment gegeben, durch welches die Quantität des Beschleunigers eine Zu- oder Abnahme hätte erfahren können.

Demgegenüber existieren nun eine Reihe von chemischen Prozessen, mit deren Ablauf eine quantitative Änderung⁴⁾ des Katalysators sowohl im positiven als im negativen Sinne verknüpft ist, und da die Reaktionsgeschwindigkeit in jedem Augenblick von der jeweiligen Katalysatorkonzentration abhängt, so muß Hand in Hand mit dieser Zu- oder Abnahme des Katalysators eine Selbstbeschleunigung oder Selbstverzögerung der Reaktion einhergehen.

Man nennt diesen Vorgang (positive oder negative) **Autokatalyse**. Und zwar lassen sich zwei Typen von Autokatalyse unterscheiden, je nachdem ein Ausgangsstoff oder ein Endprodukt

¹⁾ Es liegt also hier eine eigentümliche Nebenerscheinung der im folgenden Kapitel als „Induktion“ beschriebenen Wechselwirkung zweier Reaktionen (S. 242 ff.) vor.

²⁾ Clara Benson, Geschwindigkeit der Reaktionen, die in Lösungen, welche Ferrosulfat, Jodkalium und Chromsäure enthalten, stattfinden, Journ. physical Chem. 7 (1903) 356; siehe auch Deluy, Ebenda 7 (1903) 1, 230; Zeitschrift f. physik. Chem. 47 (1904) 122.

³⁾ Die Reaktion ist auch deswegen interessant, weil nach Clara Benson, Journ. physical Chem. 8 (1904) 116, mit steigender Temperatur eine Geschwindigkeitsabnahme stattfindet.

⁴⁾ Bzw. eine Neubildung des Katalysators durch die Reaktion.

der Reaktion als katalytisch wirksames Agens fungiert. Auch unterscheiden sich die von Ostwald¹⁾ für die Autokatalyse entwickelten Gleichungen für Reaktionen verschiedener Ordnung.

Handelt es sich um eine Autokatalyse bei einer monomolekularen Reaktion, wo der Ausgangsstoff zugleich als Beschleuniger auftritt, so muß der letzteren Funktion in der Gleichung der monomolekularen Reaktion durch ein Zusatzglied Rechnung getragen werden, welches im Falle einer Beschleunigung positives, im Falle einer Verzögerung negatives Vorzeichen besitzt.

Die Gleichung erster Ordnung²⁾

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)$$

nimmt dementsprechend die folgende Form an³⁾:

$$\frac{dx}{dt} = [k + k'(a - x)] \cdot (a - x) = k(a - x) + k'(a - x)^2.$$

Ist statt des ursprünglichen Systems, dessen jeweiligen noch vorhandene Menge $(a - x)$ soben den Katalysator vorstellte, die neugebildete Substanz der Reaktionsbeschleuniger (deren in jedem Augenblick vorhandene Quantität mit x bezeichnet wird), so ist die Reaktionsgeschwindigkeit:

$$\frac{dx}{dt} = (k + k'x)(a - x).$$

Und die entsprechende Gleichung für die bimolekulare Formel lautet:

$$\frac{dx}{dt} = (k + k'x)(a - x)(b - x).$$

Diese durch Katalyse bedingte Steigerung der Geschwindigkeit der Reaktion durch ihre eigenen Endprodukte ist nun häufig größer als die Geschwindigkeitsabnahme, welche durch den Aufbrauch des Ausgangsmaterials bedingt wird, so daß eine derartige Reaktion sich durch einen ganz eigentümlichen Verlauf auszeichnet.

Es kann die Geschwindigkeit erst mit steigender Konzentration des neugebildeten Systems zunehmen.

Dieser Zunahme ist jedoch mehr oder weniger rasch eine Grenze gesetzt, indem sich das katalysierende Endprodukt auf Kosten der treibenden Kraft der Reaktion (der Konzentration des Ausgangsmaterials) bildet. Es muß daher auch für das stückste katalysierende Endprodukt ein Moment eintreten, wo dasselbe die Einbuße an chemischem Potential nicht mehr zu decken vermag, und von nun an zeigt die Reaktionsgeschwindigkeit eine Abnahme bis zum Nullwert.

Die Kurve (Fig. 3), welche eine solche Autokatalyse veranbildet, kann daher häufig ein Maximum aufweisen.

Wie sich nach dem vorausgegangenen die Autokatalysen in zwei Gruppen

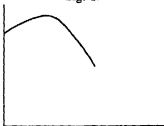
¹⁾ Ostwald, Lehrbuch [2] 2, 262; siehe auch Herz, Die Lehre von der Reaktionsbeschleunigung durch Fremdstoffe (Katalyse), Stuttgart 1906, S. 23.

²⁾ Loc. cit. dieses Kapitels.

³⁾ Die Formeln besitzen große Ähnlichkeit mit den bei den Fermentgesetzmäßigkeiten (loc. cit.) gefundenen, weshalb man auch bei jenen geneigt ist, an eine Autokatalyse zu denken; vgl. Bredig, Die Elemente der chemischen Kinetik, Ergebn. d. Physiol. 1 (1902) 186.

einteilen lassen, je nachdem Ausgangsstoff oder Endprodukt der Reaktion die Geschwindigkeit ihres Verlaufes zu ändern vermag, und wie der Sinn dieser Aenderung dieselben außerdem in die Klasse der positiven oder in diejenige der negativen Katalysen verweist, so könnte man noch eine weitere Scheidung vornehmen, je nachdem sich der autokatalytische Vorgang in einem homogenen oder in einem heterogenen System abspielt. Solange jedoch erst eine relativ geringe Zahl von Selbstbeschleunigungen eingehend quantitativ untersucht worden ist, liegt das Bedürfnis für eine streng durchgeführte, den Ueberblick erleichternde Systematik noch gar nicht vor.

Fig. 3.



Die einzelnen typischen Fälle von Autokatalyse sollen in folgendem statt einer prinzipiell gesonderten Behandlung nur eine lose Nebeneinanderstellung erfahren, was sich auch aus dem Grund empfiehlt, weil dadurch autokatalytische Reaktionen nicht von ihren Gegenreaktionen, die naturgemäß in bezug auf ihre Selbstbeschleunigung einem entgegengesetzten Typus entsprechen, getrennt zu werden brauchen.

Ein Beispiel hierfür bietet die Bildung der Laktone und der umgekehrte Vorgang, die Aufspaltung derselben.

Da beide Prozesse wie alle Reaktionen, die unter Abgabe oder Aufnahme der Elemente des Wassers verlaufen, durch Säuren beschleunigt werden, so folgerte Ostwald ¹⁾, daß eine Säure, deren Konstitution eine innere Anhydridisierung gestattet, den Vorgang ihrer eigenen Anhydridbildung beschleunigen müsse. Das katalytisch wie chemisch wirksame Prinzip der Säuren wird ja durch die Wasserstoffionen gegeben, und nur die Konzentration dieser Ionenart, nicht deren Herkunft, bestimmt die Umwandlungsgeschwindigkeit des einen Systems in das andere. Es ist dem undissoziierten Molekul einer γ -Oxysäure, welches die fragliche Umwandlung erfährt, völlig gleichgültig, ob die Wasserstoffionen, denen es seine Zersetzung verdankt, einer fremden Säure entstammen oder den dissoziierten Nachbarmolekülen der eigenen Substanz.

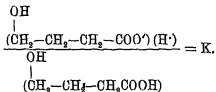
Die theoretische Konklusion Ostwalds ist glänzend experimentell in mehreren ausgezeichneten Untersuchungen bestätigt worden.

So zeigte Henry ²⁾, daß die γ -Oxyvaleriansäure und die γ -Oxy-

¹⁾ Ostwald, Ueber Autokatalyse, Ber. d. sächsischen Ges. d. Wissensch., math.-physik. Klasse 42 (1890) 189 ff.

²⁾ Henry, Ueber die wechselseitige Umwandlung der Laktone und der Oxysäuren, Zeitschr. f. physik. Chem. 10 (1892) 96; vgl. Ostwald, loc. cit.

buttersäure auch ohne jeden Zusatz fremder Säuren in die entsprechenden Laktone übergehen, solange nur eine Abspaltung von Wasserstoffionen aus dem Reagens selbst nicht verhindert wird. In trockenem Zustand findet daher die Laktonbildung nicht statt, und in Lösung läßt sie sich durch Zurückdrängung der elektrolytischen Dissoziation hintanhalten. Dies läßt sich durch Zusatz eines Salzes der fraglichen Säure bewerkstelligen, da nach dem Massenwirkungsgesetz beispielsweise bei der γ -Oxybuttersäure die folgende Beziehung zwischen den Ionen und dem undissoziierten Molekül besteht:



Eine Vermehrung der $\text{CH}_2(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COO}'$ -Ionen, bedingt durch den Zusatz eines dissoziierenden γ -Oxybutyrats, zieht eine Vermehrung der undissoziierten Säure nach sich, weil eine Vergrößerung des Zählers wegen der Konstanz von K (der Gleichgewichtskonstante) eine entsprechende Vergrößerung des Nenners notwendig zur Folge haben muß. So ließ sich die mit ihrem Natriumsalz versetzte γ -Oxyvaleriansäure tagelang unverändert halten, entsprechend ihrer stark reduzierten Fähigkeit, Wasserstoffionen abzusoziiieren.

Der Theorie gemäß ergab sich die Geschwindigkeit der Laktonbildung bei den γ -Oxysäuren in jedem Moment proportional dem Produkt der Konzentration von nicht dissoziierter Säure und Wasserstoffionen, während die Rückbildungsgeschwindigkeit der Säure proportional ist dem Produkt aus Lakton und Wasserstoffionenkonzentration, da Reaktion und Gegenreaktion durch einen Katalysator irgend welcher Art in gleichem Maße beeinflußt werden¹⁾.

Da nun die Laktonbildung jenem Typus katalytischer Vorgänge entspricht, bei welchem der Ausgangsstoff als Katalysator fungiert, so muß die Laktonaufspaltung umgekehrt dem zweiten Typus angehören, der dadurch gekennzeichnet wurde, daß die Umwandlung um so rascher erfolgt, je mehr von dem katalysierenden Endprodukt schon entstanden ist.

Die Konzentration der beschleunigenden Wasserstoffionen steigt selbstverständlich mit der Menge der rückgebildeten Oxysäure. Von

¹⁾ Ueber die Unverschiebbarkeit des Gleichgewichts durch Katalysatoren siehe das Kapitel: Katalyse und Reversibilität.

beiden Seiten gelangt man zum nämlichen Gleichgewichtszustand, der bei der γ -Oxyvaleriansäure erzielt ist, wenn 93 %, bei der γ -Oxybuttersäure dagegen, wenn 65 % in das entsprechende Laktone umgewandelt sind. Die Größe der am hydroxyltragenden Kohlenstoffatom sitzenden Kette ist daher keineswegs gleichgültig. Auch die Geschwindigkeit, mit der sich die Laktonebildung vollzieht, wächst mit der Größe und Zahl dieser Ketten, wie Hjelt¹⁾ bei einer Anzahl γ -Oxyfettsäuren nachgewiesen hat.

Ähnliche Gesetzmäßigkeiten scheinen nach demselben Forscher bei den zweibasischen γ -Oxysäuren, den alkylierten Itamalsäuren im großen ganzen vorzuliegen²⁾.

Auf völlig analoge Verhältnisse wie bei der Laktonebildung der γ -Oxyfettsäuren stieß Collan³⁾ bei der Umwandlung der Oxymethylbenzoesäure in Phtalid. Auch bildet sich das innere Anhydrid entsprechend der relativen Menge der dissoziierten Säure. In trockenem Zustand oder in Azetonlösung hält sich daher die Oxymethylbenzoesäure beliebig lange unverändert, während, so paradox es im ersten Moment erscheinen mag, Wassergegenwart eine Wasserabspaltung aus der Substanz bedingt⁴⁾. Daß keine Reaktion in beobachtbarer Zeit stattfinden kann, wenn die Dissoziation der Oxymethylbenzoesäure Null ist, ergibt sich direkt aus der folgenden Gleichung:

$$-\frac{dC}{dt} = \phi C (1 - \phi) Ck,$$

worm $-\frac{dC}{dt}$ die Umwandlungsgeschwindigkeit, C die Gesamtkonzentration, ϕ die relative Menge der dissoziierten Säure und k die Geschwindigkeitskonstante bedeutet.

Für $\phi = 0$ muß das ganze Produkt rechts und somit die diesem gleiche Reaktionsgeschwindigkeit ebenfalls gleich Null werden. Daher hatte nach Collan eine Lösung der Säure in Aceton selbst nach

¹⁾ Hjelt, Untersuchung über die Geschwindigkeit der Laktonebildung bei verschiedenen γ -Oxysäuren, Ber. d. chem. Ges. 24 (1891) 1286. Vgl. das Kapitel: Konstitutive Einflüsse in der Katalyse, S. 492 u. 493.

²⁾ Hjelt, Ueber die relative Geschwindigkeit der Laktonebildung bei zweibasischen γ -Oxysäuren, Ber. d. chem. Ges. 25 (1892) 3173; Derselbe, Ueber die Laktone, Ahrens-Herz' Sammlung, Stuttgart 1903.

³⁾ Collan, Ein Beitrag zur Kenntnis der Autokatalyse, Zeitschr. f. physik. Chem. 10 (1892) 180.

⁴⁾ Es wäre interessant zu wissen, wie man sich zu einer Zeit, da die „*pre-disponierenden Verwandtschaften*“ an der Tagesordnung waren, mit diesem Faktum abgefunden hätte.

200 Stunden ihren Titer noch nicht nachweisbar geändert. Eine Autokatalyse hat auch Blankema¹⁾ bei der intramolekularen Verschiebung der Halogenacetanilide wahrscheinlich gemacht. So zeigt die Umwandlung des Acetylchloranilids in p-Chloracetanilid²⁾, welche Reaktion sich dadurch verfolgen läßt, daß nur das erstere aus Jodkalium in saurer Lösung Jod in Freiheit setzt, ein Ansteigen der Geschwindigkeit infolge der Bildung von Salzsäure, welche bei dieser Reaktion als positiver Katalysator fungiert.

Einer anderen Klasse von chemischen Vorgängen, nämlich der Gruppe der Dissoziationen, gehört eine von Nernst und Hohmann³⁾ eingehend untersuchte autokatalytische Reaktion an, die ebenfalls eine Geschwindigkeitsänderung durch die Wasserstoffionen der eigenen Substanz erfährt; und zwar je nachdem die Reaktion in dem einen oder anderen Sinn verläuft, gehört sie, gerade so wie bei den eben besprochenen Beispielen, dem ersten oder dem zweiten Typus autokatalytischer Vorgänge an. Es war zuerst Menschutkin⁴⁾, der bei der Esterifizierung tertiärer Alkohole mit Essigsäure die Beobachtung machte, daß der gebildete Ester in diese Säure und den dem angewandten Alkohol entsprechenden ungesättigten Kohlenwasserstoff zerfällt. Es erhielt Menschutkin z. B. aus dem Ester von Essigsäure mit Trimethylkarbinol $(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{OH})$, Isobutylen $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$ und Essigsäure, und die Esterifizierung des Äthyl-dimethylkarbinols



mit der nämlichen Säure führte in derselben Weise indirekt zum Trimethyläthylen $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$.

Auch definierte Menschutkin diesen Prozeß sofort richtig als Dissoziationseinscheinung, wie dies später durch eine genaue Untersuchung von Konowalow⁵⁾ durchaus bestätigt worden ist⁶⁾. Dem-

¹⁾ Blankema, Versl. Akad. Amst., Juni 1902, S. 159; Rec. trav. chim. Pays-Bas 22 (1903) 290.

²⁾ Gelöst in reinem Alkohol oder Essigsäure.

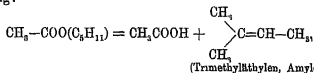
³⁾ Nernst u. Hohmann, Bildung der Amylester aus Säuren und Amylen, Zeitschr. f. physik. Chem. 11 (1893) 352.

⁴⁾ Menschutkin (Bericht von Wagner), Ueber den Einfluß der Isomerie der Alkohole und der Säuren auf die Bildung zusammengesetzter Aether, Ann. Chem. 197 (1879) 193; Ber. d. chem. Ges. 10 (1877) 1898.

⁵⁾ Konowalow, Zeitschr. f. physik. Chem. 1 (1887) 68, 2 (1888) 380.

⁶⁾ Da sich in der Literatur, vgl. Nernst, Theoretische Chemie 1909, S. 460, eine Angabe findet, die so verstanden werden kann, als ob sich erst bei der

entsprechend verläuft die Dissoziation irgend eines Esters der tertiären Alkohole, beispielsweise des Amylacetats, gemäß der folgenden Gleichung:



und diese Umwandlung ist es, auf welche sich die Untersuchung von Nernst und Hohmann vornehmlich bezieht. Sie stellten fest, daß trotzdem gerade in diesem Fall der Gleichgewichtszustand einer fast völligen Dissoziation des Esters entspricht, und demnach Essigsäure auf Amylen nur äußerst wenig unter Rückbildung des Esters einwirkt, dennoch das reine Amylacetat keine unbeständige Flüssigkeit ist, da sich dessen Zersetzung mit merklicher Geschwindigkeit nur bei Gegenwart von freier Säure abzuspielen vermag. Hat jedoch eine auch noch so minimale Abspaltung von Säure begonnen, so beschleunigt diese die wahre Zersetzung mehr und mehr, indem die Säurekomponente des neugebildeten Systems als Autokatalysator fungiert¹⁾.

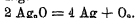
Wie der Zerfall der Ester, so wird auch die Rückbildung derselben entsprechend der Menge der in jedem Augenblick vorhandenen eigenen oder fremden Säure beschleunigt, bis der Gleichgewichtszustand, sei es von der einen oder von der anderen Seite,

Untersuchung von Konowalow der Prozeß als Dissoziationserscheinung herausgestellt habe, so sei hier Menschutkins Anteil an der chemischen Aufklärung des Prozesses besonders betont. Menschutkin war es auch, welcher beim Zerfall des tertiären Butyls in Isobutylen und Essigsäure nachwies, daß die Spaltung keine vollständige ist, sondern bei einem bestimmten Grenzwert stehen bleibt. Auch schrieb Menschutkin dem beobachteten Zerfall der Ester tertiärer Alkohole eine wichtige Rolle bei der Polymerisation der ungesättigten Kohlenwasserstoffe unter dem Einfluß von Schwefelsäure zu, indem er die sehr plausible Annahme machte, daß intermediär die Ätherschwefelsäure entsteht, und daß dieses Additionsprodukt dann den Kohlenwasserstoff in reaktionsfähigerem Zustand zurückbildet.

¹⁾ Ein Grund für die eigenartige Wirksamkeit der Säuren läßt sich wie bei den meisten Katalysen nicht angeben. Das Vorhandensein der Gegenreaktion schließt hier wie auch in den früher erwähnten, unter Wasserabspaltung erfolgenden Autokatalysen (z. B. bei der Laktombildung) die Annahme aus, daß die gleichsam intramolekulare Dissoziation der Essigsäure oder des Wassers (denn in den Estern der tertiären Alkohole finden sich das Wasserstoffion und der Säurerest an verschiedenen Stellen des Moleküls inseriert, und das nämliche gilt für die Elemente des Wassers bei den γ -Oxysäuren usw.) in dem betreffenden Molekül selbst zurückgedrängt werde und zur Ausscheidung gelange.

erreicht ist, und zwar ist für die Grenze der Esterbildung bei verschiedenen esterifizierenden Säuren die Größe ihrer elektrolytischen Dissoziation in Wasser maßgebend.

Wie der Zerfall der Ester in ein Olefin und Säure, so weisen auch eine Anzahl heterogener Reaktionen eine Selbstbeschleunigung durch das neugebildete System auf. So wird die Zersetzung des Selenwasserstoffs, des Arsenwasserstoffs und des Antimonwasserstoffs autokatalytisch beschleunigt durch das ausgeschiedene Element und zwar gemäß der Ausdehnung seiner Oberfläche¹⁾, wovon schon im vorigen Kapitel die Rede gewesen ist. Ähnliche Verhältnisse liegen vor bei der von Lewis²⁾ studierten Zersetzung von Silberoxyd unter dem autokatalytischen Einfluß des gebildeten Silbers. Diese Reaktion, bei welcher im Gegensatz zu den eben genannten ein fester Körper den Autokatalysator liefert, entspricht folgender Gleichung:



Anfangs ist der Verlauf ein ungemein langsamer; dann wird er schneller und schneller, in dem Maß wie das beschleunigende Agens entsteht, erreicht ein Geschwindigkeitsmaximum und fällt erst schnell, hierauf langsamer bis zur vollständigen Umsetzung ab, da ein steigendes Manko an treibender Kraft nicht unbegrenzt wettgemacht werden kann durch die wachsende Menge³⁾ des Katalysators, welcher Menge die Reaktionsgeschwindigkeit proportional ist.

Es wird die Abhängigkeit der Zersetzungsgeschwindigkeit von der Quantität des Katalysators und des Ausgangsmaterials durch die Gleichung ausgedrückt

$$\frac{dx}{dt} = kx(1-x). \quad (1)$$

Daraus ergibt sich durch Integration

$$\log \frac{x}{1-x} = kt + C, \quad (II)$$

worin x den der Silbermenge proportionalen, bereits zersetzten Bruchteil des

¹⁾ Bodenstein, Zetschr. f. physik. Chem. 29 (1899) 429; Cohen, Ebenda 25 (1898) 483; Stock u. Guttman, Ber. d. chem. Ges. 37 (1904) 901.

²⁾ Lewis, Zersetzung von Silberoxyd durch Autokatalyse, Zetschr. f. physik. Chem. 52 (1905) 810.

³⁾ Obschon hier eine typisch heterogene Autokatalyse vorliegt, so ergab sich wie bei den homogenen eine direkte Proportionalität zwischen der Wirkung des Katalysators und dessen Menge, während doch bei der ausschlaggebenden Bedeutung der Diffusion in heterogenen Systemen nur Proportionalität zwischen Wirkung und Oberfläche einen Sinn haben kann. Es läßt sich dies kaum anders erklären, als daß eben Oberfläche und Menge einander proportionale Größen sind.

Oxyds, $(1-x)$ den unveränderten Bruchteil, k die Geschwindigkeitskonstante und C die Integrationskonstante bedeutet. Graphisch wird die der Silberoxydzersetzung entsprechende Gleichung durch eine erst aufsteigende und dann abfallende Kurve dargestellt, die ein Geschwindigkeitsmaximum an dem der halben Umsetzung zugehörigen Punkte aufweist, in welchem also $x = (1-x)$ beträgt.

Wird die Zeit t vom Punkt der maximalen Geschwindigkeit an gerechnet, so muß an dieser Stelle $kt = 0$ sein, weil dort $t = 0$ ist. Da nun die Gleichheit von x und $(1-x)$ verlangt, daß der Quotient aus beiden Größen den Wert 1 besitzt, so wird $\log \frac{1}{1-x} = 0$, und daher ist auch $C = 0$. Es geht demnach die Gleichung (II) über in: $\log \frac{x}{1-x} = kt$, oder umgeformt $\frac{x}{1-x} = e^{kt}$, oder $x = \frac{e^{kt}}{(1+e^{kt})^2}$.

Differenziert ergibt diese, den einfachsten Fall der Autokatalyse darstellende Gleichung:

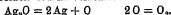
$$\frac{dx}{dt} = \frac{k \cdot e^{kt}}{(1+e^{kt})^2},$$

welcher sich die Kurve der Reaktionsgeschwindigkeit eng anschließt.

Was die Erklärung dieser Autokatalyse betrifft, so setzt Lewis dieselbe in Parallele zu jener, die für die Entwicklung der photographischen Platten aufgestellt worden ist²⁾, wonach eine Uebersättigung der Lösung an Silber stattfindet. Durch die Konzentrationsvermehrung des Silbers würde aber eine Hemmung der Reaktion eintreten, wenn sich nicht das neugebildete an schon vorhandenem Silber ausscheiden könnte. Auch weist Lewis darauf hin, daß überhaupt eine völlige Analogie besteht zwischen der von ihm untersuchten Autokatalyse und dem Auskristallisieren aus übersättigter Lösung, wobei ebenfalls die Geschwindigkeit des Kristallisationsvorgangs im Verlauf desselben ansteigt und abfällt, da auch hier zwei entgegengesetzte Tendenzen miteinander kämpfen, indem die

¹⁾ e = Basis der nat. Logarithmen.

²⁾ Außerdem zieht Lewis eine andere Erklärungsmöglichkeit der von ihm beobachteten Autokatalyse in Betracht, indem er die Annahme macht, daß die Reaktion in folgenden beiden Stufen verläuft:



Der Uebergang der Atome in Moleküle soll sich dann im gewöhnlichen Ueberaus langsam vollziehen, aber der katalytischen Beschleunigung durch Silber zugänglich sein, und da Lewis glaubt, daß ähnliche Verhältnisse auch bei der Sauerstoffentwicklung aus Kaliumchlorat und Wasserstoffperoxyd vorliegen, so versucht er, mit den Katalysatoren dieser Reaktionen beim Silberoxyd eine Beschleunigung zu erzielen, was ihm gelingt. Bei der Verbrennung von Wasserstoff, Methan, Ammoniak, Methylalkohol bei Platinegenwart glaubt er ebenfalls, daß die Kontaksubstanz eine Geschwindigkeitsvermehrung der Bildung oder Zersetzung der Sauerstoffmoleküle bedinge.

Vergroßerung der Kristalloberfläche eine Beschleunigung bedingt, die jedoch nur bis zu einem gewissen Grad die verlangsamende Wirkung der Uebersättigungsverminderung zu übertreffen vermag.

Lewis' geistreiche Auffassung, wonach jedes Auskristallisieren aus übersättigter Lösung eine Autokatalyse repräsentiert, enthält auf Grund der Voraussetzung, daß eine Katalyse nur die Beschleunigung eines langsam verlaufenden Vorgangs bedeutet, *implicit* die Forderung, daß eine Kristallisation auch von selbst, wenngleich äußerst langsam vor sich gehen könne, und es fragt sich nur, ist die Auffassung berechtigt?

Bredig hat in seiner schon oftmals erwähnten zusammenfassenden Arbeit¹⁾ als Kriterium für das Vorliegen einer bloßen Auslösung die Unabhängigkeit von der Größe des auslösenden Agens hingestellt, während eine Beschleunigung im Gegensatz dazu um so beträchtlicher sein muß, in je größerer Quantität der Katalysator zugegen ist. Da nun eine größere Kristalloberfläche, wie schon gesagt, eine raschere Kristallisation bedingt als ein minimaler „Keim“, so wäre daraus zu schließen, daß auch der Kristallisationsvorgang der Gruppe der Beschleunigungen und nicht derjenigen der Auslösungen zugerechnet werden muß, und demnach eine echte Katalyse vorstellt, vorausgesetzt, daß man keine prinzipielle Schranke zwischen chemischen und physikalischen Zustandsänderungen schaffen will, was schon vor bald hundert Jahren von Schweigger²⁾ abgelehnt wurde, indem er die von Lowitz³⁾, Gay-Lussac⁴⁾ und Oersted⁵⁾ beobachteten Auslösungserscheinungen, ebenso wie dies später von Faraday⁶⁾ geschehen ist, in eine Reihe stellte mit den Beobachtungen Thénards über die Zersetzung des Ammoniaks durch Metalle.

Bei einer Substanz, die aus einer Lösung auskristallisiert, würde demnach der Fall genau so liegen, wie bei der Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur. Beide Vor-

¹⁾ Bredig, Die Elemente der chemischen Kinetik (loc. cit.).

²⁾ Schweigger, siehe seine Nachschrift zu Thénards Arbeit, Schweiggers Beitr. z. Chem. u. Physik 7 (1813) 299, und zu derjenigen Gay-Lussacs, Ebenda 9 (1813) 79.

³⁾ Lowitz, Klapproths chem. Wörterbuch 3 (1808) 376. Lowitz beobachtete die Auslösung der Kristallisation durch Kristalle gleicher Art.

⁴⁾ Gay-Lussac, Ueber Zerkleinerlichkeit der Körper, Ann. Chim. Phys. [1] 82 (1813) 174; Ueber den Einfluß des Luftdrucks auf die Kristallisation der Salze, Ebenda 9 (1813) 70.

⁵⁾ Oersted, Gehlens Journ. d. Chem. u. Phys. 1, 277.

⁶⁾ Faraday, Ostwalds Klassiker, Nr. 87, S. 83.

gänge verlaufen von selbst, ohne Anstoß, ohne Auslösung; aber so außerordentlich langsam, daß sie sich der gewöhnlichen Beobachtung entziehen, und man vielmehr den Eindruck gewinnt, der Ablauf der Reaktion sei durch die Gegenwart von „auslösender“ Substanz hier wie dort erst bedingt. Tatsächlich hat auch Ostwald „die Auslösung in übersättigten Gebilden“ zu den Katalysen gezählt¹⁾ und damit seiner Definition gemäß zu den Reaktionsbeschleunigungen.

Andererseits sagt allerdings Ostwald in dem erwähnten Vortrag von den übersättigten Gebilden ganz allgemein, daß die „neue Phase nie von selbst“ auftrete, wenn die Ueberschreitung nicht zu groß ist, und daß sich das Gebilde wie ein im Gleichgewicht befindliches verhalte. Aber wie dem auch sei, daran muß festgehalten werden, daß entweder die Kristallisation eine Katalyse ist und damit eine Beschleunigung eines von selbst, wenn auch langsam verlaufenden Prozesses, oder aber eine Auslösung einer „arretierten“, von selbst demnach nicht vor sich gehenden Reaktion, und dann ist sie keine Katalyse im engeren Sinne mehr, vorausgesetzt, daß man nicht zu der Auffassung von Hufner, Robert Mayer²⁾ usw. zurückkehren will.

¹⁾ Ostwald, Ueber Katalyse, Vortrag 1901, S. 5

²⁾ Ostwald sagt zwar (loc. cit. S. 9): „Der Keim der anderen Phase ist nicht die Ursache der Reaktion in dem Sinne, in welchem Robert Mayer dies Wort braucht, denn er liefert nicht die für den Vorgang erforderliche freie Energie, sondern er ist nur die Auslösung eines Vorgangs, der sich aus eigenen Kräften vollendet, nachdem er einmal in Gang gebracht ist. Wir können uns schon jetzt darüber klar werden, daß Ähnliches auch für alle anderen Fälle der Kontaktwirkung gelten muß.“

Dem gegenüber sei jedoch an das zu Anfang dieses Kapitels erwähnte Zitat aus Robert Mayer erinnert. Ich habe mich leider vergebens bemüht, einen Unterschied zwischen diesem und dem soeben genannten Anspruch Ostwalds herauszufinden. Denn wenn Robert Mayer die „katalytische Kraft“ mit dem „Flügel Schlag eines Vogels“ vergleicht, welcher das „Signal“ zum Sturz der Lawine gibt, so weiß ich nicht, welchen anderen Sinn man diesem Vergleich beilegen soll, wenn nicht, wie Ostwald sagt (loc. cit.), den einer „Auslösung eines Vorgangs, der sich aus eigenen Kräften vollendet, nachdem er einmal in Gang gebracht ist;“ und als eine „Auslösung jeglicher Art von Spannkraften“, von welchen die chemischen Auslösungserscheinungen nur einen Teil bilden, ist der Anspruch Mayers auch von Hufner, Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 10 (1874) 148, verstanden worden. Andererseits hat Raschig in seinem Vortrag, Zeitschrift f. angew. Chem. 19 (1906) 1748, gestützt auf den eben erwähnten Anspruch Ostwalds, die Katalyse wieder in das Bereich der „Auslösungen“ zurückgeschraubt. Bredig hat daraufhin Raschig vorgeworfen, daß er Ostwald mißverstanden habe, wogegen sich Raschig, siehe seine Entgegnung an das Herren Bredig und Luther, Zeitschr. f. angew. Chem. 19 (1906) 2088

Auch dann, wenn man die Auslösungserscheinungen als solche, als Grenzfall der Katalyse definiert (Ostwald), muß man sich bei einem speziellen Beispiel, wie dem vorliegenden, doch entscheiden, ob man dasselbe als dem Grenzfall zugehörig betrachten will oder nicht. Schon um Mißverständnissen vorzubeugen, die zu unerfreulichen Polemiken führen können¹⁾, ist eine Entscheidung für das eine oder das andere wünschenswert.

Genau die nämlichen Ueberlegungen gelten für solche Fälle, wo die Entwicklung eines Gases aus einer übersättigten Lösung durch die Gegenwart eines anderen Gases beeinflusst wird, wie dies zuerst von Gay-Lussac²⁾ beobachtet worden ist. Auch hier liegt es nahe, an Stelle einer Auslösung einen katalytischen Vorgang anzunehmen, wobei der Katalysator durch ein fremdes Gas sowohl als durch die betreffende gasförmige Substanz selbst gegeben werden kann. Im letzteren Fall, wo ein Gas seine eigene Entwicklung beschleunigt, würde somit eine typische Autokatalyse vorliegen, und eine solche müßte daher häufig auch dort zu konstatieren sein, wo ein chemischer Vorgang unter Bildung eines gasförmigen Produktes vor sich geht. Da z. B. die Zerlegung des Wasserstoffperoxyds in Wasser und Sauerstoff durch einen die Flüssigkeit passierenden Luftstrom „*eingeleitet*“, resp. *beschleunigt* wird, wie dies Spring³⁾ festgestellt hat, so dürfte man annehmen, daß jede aus der Substanz selbst entwickelte Sauerstoffblase eine beschleunigte Sauerstoffentwicklung nach sich ziehen und mit der auch ohne Gegenwart eines Katalysators in beobachtbarer Zeit vor sich gehenden Zersetzung des Wasserstoffperoxyds Hand in Hand gehen würde.

Den bisher besprochenen Autokatalysen reihen sich die von Schilow⁴⁾ untersuchte Oxalsäurepermanganatreaktion als homogenes System und die heterogene Autokatalyse bei der Wirkung von Säuren auf Natriumthiosulfat an, welche letztere von Fousserau⁵⁾ studiert

mit Rücksicht auf den Wortlaut der vorhin zitierten Äußerung Ostwalds verwahrt. Ebenso führt Raschig als Quelle für den von Bredig scharf kritisierten Vergleich der Katalyse mit dem „*Funken im Pulverfaß*“ Ostwald an.

¹⁾ Vgl. die letzte Fußnote.

²⁾ Gay-Lussac, loc. cit. S. 216, Fußnote 4

³⁾ Spring, Untersuchungen über die Bedingungen, unter denen das Wasserstoffperoxyd sich zersetzt, Bull. Acad. Belgique [8] 30 (1895) 82; Zeitschr. f. anorg. Chem. 10 (1895) 161.

⁴⁾ Schilow, Ber. d. chem. Ges. 36 (1903) 2735.

⁵⁾ Fousserau, Ann. Chim. Phys. [6] 15 (1888) 583.

worden ist¹⁾. Endlich hat Goldschmidt²⁾ bei der Wirkung von Säuren auf Alkohole an eine Autokatalyse gedacht, eine Ansicht, die jedoch von Donnan³⁾ nicht geteilt worden ist, und einzelne andere Fälle sind gelegentlich in dieser Arbeit schon erwähnt worden.

Den Eindruck einer positiven Autokatalyse gewinnt man auch dann, wenn ein negativer Katalysator durch den Verlauf einer Reaktion verbraucht wird. Luther und Goldberg⁴⁾ haben in einer sehr interessanten Arbeit ein typisches, hierher gehöriges Beispiel behandelt, dem eine große allgemeine Verbreitung zukommt. Bunsen und Roscoe⁵⁾ hatten bei der Vereinigung des Chlorknallgases, Wildermann⁶⁾, sowie Dyson und Harden⁷⁾ bei der Addition von Kohlenoxyd und Chlor zu Phosgen, und Luther und Goldberg bei der von Slatator⁸⁾ untersuchten Photochlorierung des Benzols⁹⁾, wie auch bei den übrigen Photochlorierungen anorganischer sowohl als organischer, aliphatischer sowohl als aromatischer Substanzen eine hemmende Wirkung des Sauerstoffs¹⁰⁾ konstatiert¹¹⁾, mit welcher Wirkung die eigentümlichen Erscheinungen der photochemischen „Induktion“ und „Deduktion“ verknüpft sind.

¹⁾ Siehe auch über Autokatalyse die Arbeit von Mieli, Ueber die Reaktionsgeschwindigkeiten und ihre Ableitungen nach der Zeit, *Gaz. chim. ital.* 37 (1907) I, 155.

²⁾ Goldschmidt, Untersuchungen über die Esterbildung, *Ber. d. chem. Ges.* 20 (1896) 2208.

³⁾ Donnan, Ueber die Autokatalyse, *Ebenda* 20 (1896) 2422.

⁴⁾ Luther u. Goldberg, Beiträge zur Kinetik photochemischer Reaktionen. Die Sauerstoffhemmung der photochemischen Chlorreaktionen in ihrer Beziehung zur photochemischen Induktion, Deduktion und Aktivierung, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 56 (1906) 43.

⁵⁾ Bunsen u. Roscoe, *Ann. d. Physik* [2] 176 (1857) 481.

⁶⁾ Wildermann, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 42 (1903) 257.

⁷⁾ Dyson u. Harden, *Trans. Chem. Soc.* 83 (1903) 201.

⁸⁾ Slatator, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 45 (1903) 540.

⁹⁾ Daher kann Benzol außer im Sonnenlicht nur in der Siedehitze chloriert werden, da die Benzoldämpfe den Sauerstoff verdrängen, wodurch die Reaktion, wie Luther und Goldberg fanden, 20mal so lichtempfindlich wird wie das gleiche Reaktionsgemisch an der Luft unter Atmosphärendruck.

¹⁰⁾ Luther und Goldberg glauben, daß der Sauerstoff einen intermediär entstehenden Chlorüberträger bindet.

¹¹⁾ Nach Wildermann ist die Sauerstoffhemmung sämtlichen photochemischen Gasreaktionen eigentümlich. Von einer ähnlichen Beteiligung des Sauerstoffs haben auch Abney, vgl. Eder, *Handbuch der Photographie* 1, 76, Scholl, *Ann. d. Physik* [8] 68 (1899) 149, und Knoblauch, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 29 (1899) 527, Notiz genommen.

Wie aus der Arbeit von Luther und Goldberg hervorgeht, kommt die als „*Induktion*“ bezeichnete Selbstbeschleunigung, das allmähliche Ansteigen einer anfänglich kleinen Reaktionsgeschwindigkeit zu einem maximalen Wert dadurch zustande, daß der negative Katalysator der photochemischen Prozesse, der Sauerstoff, in einer Reaktion mit Chlor, die sich nur im Licht vollzieht, verschwindet ¹⁾

Der entgegengesetzte Vorgang, die als „*Deduktion*“ bezeichnete, allmählich zunehmende Inaktivierung eines durch Belichten induzierten Reaktionsgemisches beim Aufbewahren im Dunkeln, ist dagegen dem Sauerstoff zuzuschreiben, welcher aus der von den Glaswänden adsorbierten Luftschicht nachgeliefert wird ²⁾. Den wirklichen oder scheinbaren Selbstbeschleunigungen chemischer Prozesse stehen die entsprechenden negativen Autokatalysen gegenüber, und bei diesen wiederum vermögen die neugebildeten sowohl als auch die ursprünglichen Stoffe verzögernd zu wirken

Beispiele der ersten Art bieten viele der schon eingehend besprochenen Fermentwirkungen, bei welchen eine sukzessive Verlangsamung der Reaktion durch einen irreversibeln Prozeß zwischen Ferment und Reaktionsprodukten bedingt wird.

Ein ganz eigenartiges Bild bieten dann endlich jene negativen Autokatalysen dar, bei welchen ein Reagens seine eigene Umsetzung spezifisch hemmt (*Selbstvergiftung*).

Sehr genau ist ein solcher Fall von Bodenstein und Ohlmer ³⁾ beschrieben worden. Diese Forscher fanden, daß das Kohlenoxyd seiner eigenen Verbrennung entgegenwirkt, indem die absolute Reaktionsgeschwindigkeit regelmäßig mit fallender Kohlenoxydkonzentration ansteigt, während sie umgekehrt in dem Maße abnimmt, wie das Kohlenoxyd im Ueberschuß vorhanden ist. Dieses Verhalten er-

¹⁾ Damit stimmt der Befund von v. Gordier, Monatsh. f. Chem. 21 (1900) 184, 655, überein, wonach das gewöhnliche, minimale Mengen Sauerstoff enthaltende Chlor im Licht für bestimmte Strahlen durchlässiger und zugleich gegenüber Silber aktiver wird. Auch Mellor, Trans. Chem. Soc. 81 (1902) 1280, zeigte an der Chlorknallgasreaktion, daß für sich vorbelichtetes Chlor eine erhöhte Reaktionsfähigkeit besitzt, gerade so wie wenn es mit dem anderen Reagens zugleich belichtet und damit photochemisch „induziert“ worden wäre.

²⁾ Chapman u. Burgess, Proc. Roy. Soc. 74 (1904) 400, gelang es durch Verwendung von Quarzgefäßen, welche keine Gase adsorbieren, die „*Deduktion*“ zu verhindern.

³⁾ Bodenstein u. Ohlmer, Heterogene katalytische Reaktionen: Katalyse des Kohlenoxydknallgas durch Kieselsäure, Zeitschr. f. physik. Chem. 53 (1905) 166; Ohlmer, Dissertation (1904).

klärt sich nach Bodenstein und Ohlmer am wahrscheinlichsten durch die Annahme, daß die katalysierende Kieselsäure (Quarzd, Quarzglas, Bergkristall) durch das Kohlenoxyd vergiftet wird. Umgekehrt wirkt ein Ueberschuß von Sauerstoff, indem derselbe durch Verminderung der Giftkonzentration die Reaktion immer mehr beschleunigt; und die Mischung von Kohlenoxyd und Sauerstoff im normalen Verhältnis entspricht diesen zwei Extremen gegenüber einem völlig regelmäßigen Reaktionsverlauf.¹⁾

Damit kann die Erörterung der Untersuchungen über Autokatalyse als abgeschlossen betrachtet werden.

IV. Den katalytischen verwandte Erscheinungen.

Ungemein zahlreich sind die unter diesen Begriff fallenden Tatsachen Ostwalds Definition¹⁾ der Katalyse als „*Beschleunigung eines langsam verlaufenden chemischen Vorganges durch die Gegenwart eines fremden Stoffes*“ kann zwar auf jene Erscheinungen noch angewendet werden; es fehlen denselben jedoch die einen oder anderen der im vorigen Kapitel erwähnten charakteristischen Merkmale. So fanden wir, daß die typischen Katalysatoren eine Wirkung selbst dann auszuüben vermögen, wenn sie nur in Spuren zugegen sind. Wir kennen aber auch Beschleunigungen chemischer Reaktionen, bei welchen der Beschleuniger gegenüber der sich umwandelnden Substanz im Ueberschuß vorhanden ist, wie z. B. bei den an anderer Stelle besprochenen Einflüssen des Mediums²⁾ und bei den im folgenden erwähnten Tatsachen, wo es sich im allgemeinen nicht um geringe Quantitäten der wirksamen Stoffe handelt.

Es war schon davon die Rede, daß die Wirksamkeit minimalster Mengen bei der umfangreichen Klasse der Katalysen durch Zwischenreaktionen³⁾ oder, wie sie nach Ostwald und

¹⁾ Ostwald, Zeitschr. f. physik. Chem. 2 (1888) 139, 15 (1894) 706, 19 (1896) 160, 29 (1899) 190.

²⁾ Siehe das Kapitel. Physikalische Faktoren in der Katalyse, S. 363 ff

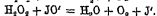
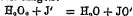
³⁾ Riedel, Zeitschr. f. angew. Chem 16 (1903) 492, hat zwar gegen die theoretische Möglichkeit von Zwischenreaktionen eingewendet, daß die Zwischenreaktionsfolge einer Maschine zu vergleichen sei, die ohne Arbeitsaufwand laufe, indem der Katalysator sowohl von selbst in die Verbindung ein- als auch austrete. Bredig und Haber, Zeitschr. f. angew. Chem. 16 (1903) 557, haben demgegenüber jedoch betont, daß kein Widerspruch mit den Energiegesetzen vorliege, da nicht die Summe der beteiligten Reaktionen einen vollständigen isothermen

Federlin¹⁾ genannt werden, der „Uebertragungskatalysen“²⁾, in Zusammenhang stehen muß mit einer im Mechanismus der Reaktion selbst begründeten, prinzipiell unerschöpflichen Regenerationsfähigkeit

Kreisprozeß vorstelle, sondern daß nur ein partieller, durch die Thermodynamik wohlbegündeter Kreisprozeß vorliege, da der Katalysator für sich allein einer reversiblen Umwandlung unterworfen sei (Siehe über Zwischenreaktionen auch Skrabal, Zeitschr. f. angew. Chem. 16 (1903) 621. Es sei an dieser Stelle ferner erwähnt, daß Winther, Zeitschr. f. physik. Chem. 56 (1906) 719, die Ostwaldsche Bedingung, daß die einzelnen Teilreaktionen, für sich gemessen, schneller als die gesamte Reaktion verlaufen sollen, nicht für notwendig erachtet, um eine homogene Katalyse durch Zwischenreaktionen genügend zu erklären. Er sagt darüber: „Man denke sich zwei reagierende Stoffe A und B, von welchen der erste mit dem Katalysator C ein Zwischenprodukt bildet, das dann mit B reagiert. Nun ist es sehr wohl möglich, daß dieses Zwischenprodukt AC in zwei Formen mit verschiedenem Inhalt an freier Energie existiert, und nach der bekannten Ostwaldschen Regel muß dann die unbeständigste dieser Formen (A₁C₁) genannt, immer zuerst entstehen. Im Augenblick des Entstehens reagiert aber die unbeständige Form mit dem gleichzeitig anwesenden Stoff B, und es ist dabei höchst wahrscheinlich, daß die Geschwindigkeit der Reaktion A₁C₁ + B weit größer ist als diejenige der gewöhnlich gemessenen Reaktion AC + B. Damit eine homogene Katalyse durch eine Zwischenreaktion genügend erklärt werden kann, ist es somit nicht notwendig, daß die letzte der gemessenen Einzelgeschwindigkeiten größer als die Gesamtgeschwindigkeit ist. Daß die erste Einzelgeschwindigkeit es immer sein muß, liegt auf der Hand.“

¹⁾ Federlin, Zeitschr. f. physik. Chem. 41 (1902) 565.

²⁾ Eine Abart der „Uebertragungskatalyse“ ist die „zirkuläre“ oder „innere“ Uebertragungskatalyse, mit welchem Namen Bredig und Walton, Zeitschr. f. physik. Chem. 47 (1904) 221, z. B. die Jodionenkatalyse des Wasserstoffperoxyds und eine von Berg u. Fox, Ebenda 41 (1902) 462, studierte Reaktion bezeichnen, siehe auch Brode, Die Oxydation des Jodions zu Hypojodit als Zwischenstufe einiger Reaktionen, Ebenda 49 (1904) 208. Das Eigentümliche dieser „zirkulären Katalyse“ ist, daß gemäß der Nomenklatur von Luther und Schilow Akteur und Akzeptor identisch sind. Bei der Jodionenkatalyse des Wasserstoffperoxyds würde das letztere bei beiden Zwischenstufen der Reaktion beteiligt sein nach den Gleichungen:



Das der intermediären Oxydation und Reduktion unterliegende Jodion überträgt dabei den Sauerstoff, wie aus den Gleichungen folgt, nur zwischen den Wasserstoffperoxydmolekülen selbst, von einem Molekül Wasserstoffperoxyd (dem Akteur) also auf ein anderes Wasserstoffperoxydmolekül (den Akzeptor). Bei der gewöhnlichen Uebertragungskatalyse dagegen wird der Sauerstoff durch den katalysierenden Ueberträger von einem Körper auf einen von diesem verschiedenen Stoff übertragen. In dem von Federlin (siehe voriges Kapitel) untersuchten Fall überträgt z. B. das katalysierende Jodion den Sauerstoff vom Persulfat auf die phosphorige Säure.

des Katalysators. Fehlt ein Glied in der Kette des Kreisprozesses, wenn man so sagen darf, so wird der Katalysator, indem er seine reaktionsbeschleunigende Funktion ausübt, inaktiviert, d. h. er erleidet eine chemische Umwandlung in einen Körper, der als Katalysator nicht mehr zu fungieren vermag.

Der Einfluß solcher Substanzen, die im Zusammenhang mit ihrer katalytischen Wirksamkeit selbst eine zu inaktiven chemischen Produkten führende, irreversible Umsetzung erleiden, ist naturgemäß ein vorübergehender, der sein Ende mit der völligen Aendeuerug des Beschleunigers erreicht. Es steht also der Gruppe der **permanenten** oder vollständigen die Gruppe der **ephemerer** oder unvollkommenen Katalysatoren gegenüber.

Die ersteren gehen unverändert aus der Reaktion hervor, so daß sie den Schein erwecken, als ob sie in dieselbe überhaupt nicht verwickelt seien, während sie in Wirklichkeit an einer komplizierten Maschinerie ineinandergreifender Vorgänge beteiligt sind¹⁾. Die Repräsentanten der zweiten Gruppe wirken dagegen nur, so lange ihr ursprünglicher Vorrat reicht; einmal umgewandelt, vermögen sie sich nicht mehr zurückzubilden.

In beiden Fällen hängt der geschwindigkeitsverändernde Einfluß mit der Umwandlung des Katalysators, mit seiner Fähigkeit, reaktionsrasche Zwischenstufen zu bilden, wie Ursache und Wirkung zusammen; aber bei den vollkommenen Katalysatoren wird diese Veränderlichkeit durch die ununterbrochene Regeneration des Ausgangsstoffes verkappt; der Schwerpunkt wird daher im allgemeinen nicht auf die intermediäre Variabilität, sondern auf die Gleichheit des Katalysators zu Anfang und Ende eines chemischen Vorganges gelegt.

Bei jenen unvollkommenen katalytischen Prozessen jedoch, welche einem nicht völlig in sich geschlossenen Ring zu vergleichen sind, hat sich ganz von selbst eine andere Auffassung aufgedrängt. Hier mußte die augenfällige Reaktion des Beschleunigers, dessen Umwandlungsprodukte neben denen des beeinflussten Prozesses im Reaktionsgemisch auftreten, dazu führen, gerade die Veränderlichkeit des wirk-

¹⁾ Wegscheider, Zeitschr. f. physik. Chem. 34 (1900) 811, sagt über diese Wirkungsweise das folgende: „Katalytische Beschleunigungen in homogener Lösung lassen sich durch die Annahme erklären, daß bei jeder chemischen Reaktion eine kontinuierliche Folge von Zwischenzuständen durchlaufen wird, und daß der Katalysator, indem er mit den reagierenden Körpern in Wechselwirkung tritt, die Art der Zwischenzustände derart verändert, daß die Reaktion ermöglicht oder beschleunigt wird“.

samen Agens als maßgebenden Faktor zu erkennen. Neben den zu beschleunigenden Prozeß trat als Beschleuniger domnach ein anderer chemischer Vorgang.

Eine so grundverschiedene Auffassungsweise für Erscheinungen, die nicht durch eine scharfe Kluft voneinander getrennt sind, mußte zu schwierigen Konflikten führen, je nachdem man die Uebergangsformen mehr vom Standpunkt der Konstanz oder mehr vom Standpunkt der Variabilität betrachtete. Die Polemik zwischen Berzelius und Liebig bietet hierfür den besten Beweis.

Schon die geringe Veränderlichkeit der Fermente¹⁾ war für Liebig Grund genug, deren Wirkungen nicht zu jenen Vorgängen zu zählen, bei welchen die „*Uebertragung der Reaktionsfähigkeit*“ durch Berührung mit einem indifferenten Körper zustande kommt, sondern „*durch den Einfluß eines in Metarmorphose begriffenen Körpers*“, und bei dem klassischen Beispiel einer echten Katalyse, bei dem Blokkammerprozeß, stellte er nicht auf die Regeneration des wirksamen Stickstoffoxyds ab, sondern auf dessen intermediäre Variabilität durch Bildung eines Oxydationsproduktes mit dem Sauerstoff der Luft. Der Oxydationsvorgang des Stickoxyds als solcher war es nach Liebig, welcher den gleichsinnigen Prozeß der Schwefligsäureoxydation als Folgewirkung nach sich zog, und ebenso sollte jede andere Oxydation sekundäre Oxydationen, jede Reduktion sekundäre Reduktionen, jede Lösung sekundäre Lösungsvorgänge bewirken können. Immer aber würden die mit dem sich verwandelnden Stoff in Berührung befindlichen Körper durch dessen Umwandlung befähigt, „*derselbe Veränderung zu erleiden, die er selbst erfährt*“²⁾.

Daß sehr viele Tatsachen auf eine solche Uebertragung der eigenen chemischen Tätigkeit hinweisen, wurde von Schönbein³⁾ mit Nachdruck betont. Zugleich fühlte er jedoch deutlich den Unterschied heraus, der zwischen diesen und den echten Katalysen mit regenerierbarem Katalysator besteht. So sah er zwar die Wasserstoffperoxydzersetzung unter dem Einfluß des Platins als Katalyse an, nicht aber die Wirkung von Ferrosalz auf die Oxydation des Jodwasserstoffs mittels Chromsäure⁴⁾.

¹⁾ Bei den damaligen Arbeitsbedingungen schien die Veränderlichkeit der Fermente allerdings viel größer zu sein, worüber sich bei Liebig u. a. Angaben finden (vgl. die in den beiden vorigen Kapiteln S. 57 u. 166 zitierten Arbeiten Liebig's und das Zitat S. 56).

²⁾ Loc. cit., siehe die vorigen Kapitel S. 55, 56 u. 57.

³⁾ Schönbein, Ann. d. Physik [2] 176 (1857) 84.

⁴⁾ Derselbe, Journ. f. prakt. Chem. 75 (1858) 109.

In Lösungen von geringer Jodwasserstoffkonzentration ist diese Unterscheidung völlig berechtigt. Die Wirkung des Eisensalzes erreicht ihr Ende, sobald alles Eisen der Ferrostufe in Ferri Eisen umgewandelt ist.

Wie jedoch Manchot¹⁾ nachwies, tritt gerade hier der ungewöhnlich enge Zusammenhang zwischen „chemischer Induktion“ und Katalyse deutlich zutage. Man braucht nur andere Konzentrationsverhältnisse herzustellen, so vermag der Jodwasserstoff das inaktive Ferrisalz zu Ferrosalz zu reduzieren und damit den ursprünglichen Katalysator wieder zu regenerieren. Die Oxydation des Ferrosalzes, welche die Beschleunigung der Chromsäure-Jodwasserstoffreaktion mit Naturnotwendigkeit nach sich zieht, vermag so, gewissermaßen als eine chemische Dannidenarbeit, ununterbrochen vorstatten zu gehen. Durch bloße Konzentrationsveränderung ist somit den Anforderungen einer echten Katalyse Genüge geleistet und ein ephemerer Katalysator in einen permanenten umgewandelt worden.

Nach Manchot und Wilhelms²⁾ sollen bei den von Brode³⁾ und Price⁴⁾ untersuchten Jodwasserstoff-Wasserstoffperoxyd- und Jodwasserstoff-Überschwefelsäurereaktionen unter dem Einfluß von Ferrosalzen analoge Verhältnisse vorliegen.

Dagegen besteht kein innerer Zusammenhang zwischen den erwähnten Beispielen und jenen eigentümlichen katalytischen Vorgängen, bei welchen, wie bei der Bildung des von Heller⁵⁾ studierten Trisazokörpers, der Verlauf der betreffenden Reaktion nur innerhalb eines bestimmten Konzentrationsintervalls erfolgt. So entsteht der fragliche Trisazokörper bei einer ziemlich geringen Hydroxylionkonzentration. Die glatte und sehr schnelle Reaktion bricht dann aber fast plötzlich bei höherer Konzentration ab, indem ein anderer, noch nicht näher untersuchter Vorgang an deren Stelle tritt. Wahrscheinlich handelt es sich hier um die Konkurrenz zweier in ungleichem Maße durch Alkali katalysierter Reaktionen, und die von Heller⁶⁾ nur zu den Katalysen im weiteren Sinne gerechnete Er-

¹⁾ Manchot u. Wilhelms, Ann. Chem. 325 (1902) 106

²⁾ Manchot u. Wilhelms, Ann. Chem. 325 (1902) 109, 119; Ber. d. chem. Ges. 34 (1901) 2488

³⁾ Brode, Zetschr. f. physik. Chem. 37 (1900) 271.

⁴⁾ Price, Ebenda 27 (1898) 490

⁵⁾ Heller, Ueber den Einfluß der Hydroxylionen bei der Azokuppelung, Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 77 (1908) 189.

⁶⁾ Heller, Ann. Chem. 332 (1904) 803.

scheinung wäre daher den im vorigen Kapitel besprochenen Aenderungen der Reaktionsbahn durch den Katalysator anzureihen.

Das Gegenstück hierzu bildet das Verhalten ungeformter Fermente ¹⁾, deren Wirksamkeit an ein bestimmtes Konzentrationsintervall des Substrates gebunden ist, wie dies Brücke ²⁾ beim Pepsin, Cohnheim ³⁾ beim Ptyalin, Paschutin ⁴⁾ beim Speichel und Schwarzer ⁵⁾ bei der Diastase zeigen konnten.

Es beweist der Umstand, daß die nämliche Reaktion, je nach den, man möchte fast sagen, zufälligen Bedingungen, unter denen sie sich abspielt, das Bild einer totalen oder einer partiellen Katalyse darbieten kann, daß es ein und dasselbe Prinzip sein muß, auf welchem die Reaktionsbeschleunigung, sei sie dauernder oder vorübergehender Natur, basiert.

Welches ist aber dieses Prinzip, durch dessen Wirksamkeit ein Körper die Fähigkeit erlangt, seine eigene dauernde oder vorübergehende Umwandlung einem andern aufzuzwingen?

Soll man den vorhin erwähnten, völlig allgemein gehaltenen Ausspruch Liebig's dahin interpretieren, daß die Zustandsänderung an und für sich es sei, welche sekundäre Prozesse bedingt? Diese etwas nebelhafte Vorstellung läßt sich kaum vereinigen mit Liebig's ⁶⁾ Erklärung der Braunsteinausscheidung auf Papierstreifen, die mit Manganoxydulsalzlösung getränkt sind, an schweflige Säure haltiger Luft. Liebig sagt darüber: „Die schweflige Säure bewirkt, während sie selbst in Schwefelsäure übergeht, daß der daneben befindliche Körper sich ebenfalls oxydiert, und dies geschieht, indem sie den Sauerstoff in ozonierten Sauerstoff verwandelt.“ Zudem ist die Natur des Primärvorgangs für die Natur des Sekundärvorgangs bestimmend. Eine Substanz vermag daher in der Regel nicht, in Folge ihrer Veränderlichkeit als solche, einen nebenherlaufenden Prozeß zu beschleunigen; sondern es muß ein spezifisches Etwas in jeder Veränderung gegeben sein, das für den Folgevorgang maßgebend ist.

Wenn man z. B. beobachtet, daß eine Oxydation nur Oxy-

¹⁾ Marckwort u. Hufner, Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 11 (1875) 104.

²⁾ Brücke, Wiener Sitzungsber. 37 (1859) 181, 43 (1861/62) 601.

³⁾ Cohnheim, Archiv f. pathol. Anatomie 28 (1868) 241.

⁴⁾ Paschutin, Reicherts und Du Bois-Reymonds Archiv (1871) 305.

⁵⁾ Schwarzer, Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 1 (1870) 215.

⁶⁾ Liebig (1865), zitiert nach Jorissen u. Reicher, Sauerstoffaktivierung bei der langsamen Oxydation von Natriumsulfid, Zeitschr. f. physik. Chem. 23 (1897) 667.

dationen begünstigt, so muß im Charakteristikum derselben die Ursache ihrer Wirksamkeit gelegen sein. Das Charakteristische einer Oxydation besteht aber in den Sauerstoffverbindungen, welche dabei auftreten, und der Gedanke ist daher in hohem Grade wahrscheinlich, daß es im Verlauf des Primärvorgangs entstehende Oxydationsprodukte sind, welche ihren Sauerstoff an andere Substanzen abgeben. Gleichviel ob es sich hierbei um irgendwie regenerierbare Oxydationsbeschleuniger (*Katalysatoren*) oder um nicht regenerierbare (*Induktoren*) handelt, so lange ihre Wirksamkeit währt, kann auf beide Körperklassen Schönbeins Äußerung (loc. cit.) angewendet werden:

„Es sind dies nämlich solche Materien, welche mit dem gewöhnlichen Sauerstoff bereitwilligst sich vergesellschaften, denselben aber hierbei so verändern, daß er aus dieser Verbindung mit Leichtigkeit auf andere oxydierbare Substanzen sich übertragen läßt, d. h. ein Verhalten zeigt ganz ähnlich demjenigen, das den durch Elektrizität und Phosphor modifizierten Sauerstoff kennzeichnet.“

Tatsächlich haben wir in den vorigen Kapiteln gesehen, daß bei einer großen Zahl echter Katalysen die Erklärung durch Zwischenreaktionen nicht nur eine sehr wahrscheinliche Hypothese ist, sondern daß dieselbe da und dort durch den bindenden kinetischen Beweis experimentell hat sichergestellt werden können.

Einem Spezialfall der Zwischenreaktionskatalyse, der Sauerstoffübertragung, reihen sich nun die vielen unvollkommenen Katalysen, die „induzierten Oxydationen“ an, und hier hat sich, wie es aus Analogiegründen zu erwarten war, die nämliche Erklärung bewährt.

Schon im Jahre 1878 hat Loew¹⁾ die Oxydationswirkungen, welche Kupfer in Berührung mit Ammoniak auf dieses selbst²⁾ und auf fremde oxydable Substanzen, wie unterschwefelsaures Natron, Harnsäure, Kreatin, Asparagin, Glykokoll, sowie in der Fehlingschen Lösung auf die Weinsäure³⁾ ausübt, mit der intermediären Bildung

¹⁾ Loew, Kupferoxydammoniak als Oxydationsmittel, Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 18 (1878) 298; siehe auch Berthelot, Ann. Chim. Phys. [4] 1 (1864) 384.

²⁾ Schon Schönbein, Ber. d. Akad. d. Wissenschaften, Berlin 1856, S. 580; Chem. Zentralbl. 1857, 61; Journ. f. prakt. Chem. 82 (1861) u. 84 (1861) hat die Nitritbildung in Kupferoxydulammoniaklösungen beim Stehen an der Luft und bei der langsamen Lösung von Kupferoxydhydrat in Ammoniak an der Luft beobachtet. Er sagt darüber, daß „das Kupfer in metallischem wie oxydiertem Zustande die Fähigkeit besitze, den Sauerstoff zur Nitrifikation zu veranlassen.“ Siehe ferner auch Tuttle, Ann. Chem. 51 (1868) 288.

³⁾ Loew führt die Selbstveränderung, welche Fehlingsche Lösung beim

höherer Kupferoxyde in Zusammenhang gebracht. Die letzteren sollten einen Teil ihres Sauerstoffs an das Ammoniak abgeben nach folgender Gleichung: $3\text{Cu}_2\text{O}_3 + \text{NH}_3 = 6\text{CuO} + \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Kappel¹⁾ fand beim Schütteln von Kupfer mit Ammoniak und Luft außer Nitrit noch Nitrat. Auch Traube und Biltz²⁾ erhielten bei der elektrolytischen Oxydation des Ammoniaks an Eisenanoden eine Beschleunigung der Nitrit- und Nitratbildung bei Gegenwart von Kupfer; zudem wird mehr Nitrit weiter oxydiert als ohne Kupfer³⁾. Diese Forscher haben ebenfalls das Auftreten einer peroxydartigen Kupfersauerstoffverbindung sehr wahrscheinlich gemacht.

Unter analogen Bedingungen lieferten dagegen nach Traube und Schönewald⁴⁾ Aethyl- und Methylamin Acetaldehyd resp. Formaldehyd neben Ammoniak. Nur Glykokoll lieferte neben Glyoxalsäure salpetrige Säure. Ebenso werden nach Trillat⁵⁾ bei der echten katalytischen Wirkung, welche metallisches Platin in Gegenwart von Wasserdämpfen auf aliphatische Amine ausübt, die entsprechenden Aldehyde neben Nitrit und Nitrat erzeugt, und bei den alkylierten aromatischen Aminen wird die Alkylgruppe gleichfalls als Aldehyd abgespalten. Im übrigen werden jedoch die aromatischen Amine wie die andern tertiären Amine nicht angegriffen. Ammoniak geht bei den Trillatschen Versuchen, ebenso wie bei den vorhin genannten, in Nitrit und Nitrat über. Nach Hoppe-Seyler⁶⁾ soll eine derartige Nitritbildung (bzw. HNO_2) auch stattfinden bei der fermentativen Einwirkung des Kloakenschlammes oder organische Substanz enthaltender Erde auf Ammoniak bei Sauerstoffzutritt.

Mit der Oxydation des Ammoniaks durch Platinschwarz hat sich

Aufbewahren in um so höherem Grade erleidet, je lufthaltiger die zur Aufbewahrung dienende Flasche ist, eben auf diese Oxydation der Weinsäure durch das ammoniakalische Kupferoxyd zurück. Es läßt sich dem Verderben der Fehlingischen Lösung daher einfach dadurch vorbeugen, daß man die Ursache, den Luftsauerstoff, nach Möglichkeit eliminiert, indem man nur vollgefüllte Flaschen stehen läßt.

¹⁾ Kappel, Archiv d. Pharm. [8] 20 (1882) 568.

²⁾ Traube u. Biltz, Ber. d. chem. Ges. 37 (1904) 3130, 39 (1906) 166.

³⁾ Damit ist die Behauptung von Müller und Spitzer, Ber. d. chem. Ges. 38 (1905) 778, widerlegt, wonach Kupfer keinen beschleunigenden Einfluß ausüben sollte.

⁴⁾ Traube u. Schönewald, Ber. d. chem. Ges. 39 (1906) 178; Schönewald, Inaug.-Dissert., Berlin 1905.

⁵⁾ Trillat, Compt. rend. 136 (1903) 53; siehe auch Trillat, Bull. Soc. Chim. 27 (1902) 797.

⁶⁾ Hoppe-Seyler, Ber. d. chem. Ges. 16 (1883) 120.

auch Vondraček¹⁾ beschäftigt, welcher aus Platinschwarz und Ammoniak Stickstoff erhielt. Dieser Forscher konnte nachweisen, daß die Stickstoffzeugung das Resultat einer kombinierten, oxydierenden und reduzierenden Funktion des Katalysators ist. In der ersten Phase oxydiert das sauerstoffbeladene Platinschwarz das Ammoniak zu salpetriger Säure, und der bei diesem Vorgang reduzierte Katalysator reagiert nun in der zweiten Phase mit dem Oxydationsprodukt der ersten Stufe, wobei dieses in Stickstoff übergeführt wird, während sich der Katalysator mit dem frei werdenden Sauerstoff „belädt“ und danach wiederum imstande ist, auf neue Mengen Ammoniak oxydierend einzuwirken. Wird der normale Verlauf der Katalyse gestört und der Katalysator an seiner oxydativen Regeneration verhindert, so macht sich dies einerseits durch eine veränderte physikalische Beschaffenheit geltend, indem sich das Pulver flockig zusammenballt, und andererseits durch das Fehlen oxydativer Eigenschaften. In diesem Zustand fungiert das Platinschwarz nur noch als Reduktionskatalysator, insbesondere gegenüber salpetriger Säure oder Nitriten, wenn diese in hydrolysierbarem Zustand zugegen sind²⁾.

Vor kurzem hat auch J. Meyer³⁾ die Induktionserscheinungen, welche bei der Oxydation einer Kupferoxydulammoniaklösung auftreten, zum Gegenstand einer Untersuchung gemacht. So fand er, wie dies nach den Versuchen von Loew (loc. cit.) zu erwarten war, daß auch schweflige Säure durch den Oxydationsprozess gleichzeitig in Sulfat übergeführt wird.

Erwähnt sei hier ferner die eigenartige Sauerstoffaktivierung, welche Ditz⁴⁾ beim Kochen einer mit Schwefelsäure angesäuerten Ammoniumpersulfatlösung mit Zellulose beobachtete und die er mit der Bildung eines Zelluloseperoxyds in Zusammenhang gebracht hat.

Auf Grund einer Reihe schöner Arbeiten ist dann neuerdings

¹⁾ Vondraček, Zeitschi. f. anorg. Chem. 39 (1904) 24. Die Untersuchung Vondraček's ist auch aus dem Grund interessant, weil sich bei der Einwirkung des Platinschwarzes auf Ammoniumnitrit periodisch schwankende Werte für die Reaktionsgeschwindigkeit herausgestellt haben, was der Verfasser durch die doppelstufige Natur der Reaktion erklärt.

²⁾ Vgl. ferner auch Pulsifer, Ueber die Reinigung von Ammoniakwasser durch Platinasbest, Journ. Amer. Chem. Soc. 26 (1904) 1387.

³⁾ J. Meyer, Ber. d. chem. Ges. 35 (1902) 3952.

⁴⁾ Ditz, Chem.-Ztg. 31 (1907) 883, 844 u. 857; Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 78 (1908) 843, siehe auch Cross u. Bevan, Zeitschi. f. angew. Chem. 20 (1907) 570, Dieselben u. Briggs, Journ. Soc. Chem. Ind. 27 (1908) 260; Grandmougin, Chem.-Ztg. 32 (1908) 242.

Manchot¹⁾ zu der Ueberzeugung gelangt, daß bei allen Oxydationsprozessen ein „Primäroxid“ entsteht, welches im allgemeinen den Charakter eines Peroxyds besitzt, und in der Bildung und dem nachherigen Zerfall dieses durch eine besondere Unbeständigkeit²⁾ ausgezeichneten Produktes³⁾ ist nun die Ursache der Induktionserscheinungen zu suchen.

So würde ein Eisenprimäroxid⁴⁾ das wirksame Agens bei sämtlichen durch Ferrosalze „induzierten“ Reaktionen vorstellen, und

¹⁾ Manchot, Habilitationsschrift, Göttingen 1899; Zeitschr. f. anorg. Chem. 27 (1901) 396, Verhandl. d. phys.-med. Ges. zu Würzburg 39 (1908) 215; Zeitschrift f. anorg. Chem. 27 (1901) 420, 431, Ann. Chem. 325 (1902) 98, 105, 125, Ber. d. chem. Ges. 33 (1900) 1742, 34 (1901) 2479

²⁾ Die Unbeständigkeit des Primäroxids hängt aufs engste mit der primären Entstehung dieses Körpers zusammen, da, wie Skrabal (loc. cit. diese Fußnote) neuerdings wieder hervorgehoben hat, ein 1842 von Gay-Lussac, Ann. Chem. 43 (1842) 188; Journ. f. prakt. Chem. 27 (1842) 28, formuliertes, mit Ostwalds „Reaktionsstufenregel“ übereinstimmendes Gesetz folgendes besagt: „*Allemal, wo sich mit namlchen Elementen verschiedene ungleich bestandige Verbindungen bilden können, die aber alle unter den namlchen gegebenen Umständen bestehen können, wird sich die weniger stabile zuerst erzeugen. Wenn die Bedingungen sich ändern und sie sich nicht mehr erhalten, so folgt ihr die unmittelbar beständigeere Verbindung usf., bis man zu einer sehr beständigen Verbindung gelangt*“

1896 ist von Wilde: D. Bancroft, Journ. physical Chem. 1 (1896) 137, und 1897 von Ostwald, Zeitschr. f. physik. Chem. 22 (1897) 306, 34 (1900) 252, das namlche Gesetz (Ostwalds Reaktionsstufenregel) aufgestellt worden. Siehe über die Reaktionsstufenregel ferner auch Wald, Ebenda 24 (1897) 509, der sich dahin ausspricht, daß sich dieses Gesetz nur unzureichend begründen lasse, und vor allem Skrabal, Die induzierten Reaktionen, ihre Geschichte und Theorie Stuttgart 1908, S. 27, und die schöne Arbeit des namlchen Verfassers Zur Reaktionsstufenregel, Zeitschr. f. Elektrochem. 14 (1908) 529

³⁾ An Stelle des Primäroxids der Oxydationsreduktionsvorgänge [vgl. auch die hierhergehörigen Beobachtungen Schönheims, Journ. f. prakt. Chem. 55 (1852) 9, 70 (1857) 184, 105 (1868) 228, und unter den neuen Arbeiten vor allem Skrabal, Zeitschr. f. anorg. Chem. 42 (1904) 60] tritt bei den übrigen Prozessen das für den jeweiligen Fall mögliche unbeständigste Produkt. Nicht allein chemische, sondern auch physikalische Vorgänge, wie Fällungen und Kristallisationen, weisen die durch die Reaktionsstufenregel bezeichnete Eigentümlichkeit auf. Schon Frankenheim, Ann. d. Physik [2] 111 (1800) 1, beobachtete solche Erscheinungen und neuerdings sprach Bancroft (loc. cit.) die Anschauung aus, daß bei plötzlicher Fällung die unbeständigere Form zuerst erscheint.

⁴⁾ Ueber die Feststellung der Oxydationsstufe des Primäroxides siehe Manchot u. Wilhelms, Ann. Chem. 325 (1902) 105, siehe auch Dieselben, Ber. d. chem. Ges. 34 (1901) 2479; vgl. ferner Lash Miller, Journ. physical Chem. 11 (1907) 9, sowie Luther u. Schilow, Zeitschr. f. physik. Chem. 48 (1908) 777.

zwar konnte die intermediäre Entstehung mehrerer Eisensauerstoffverbindungen peroxyartiger Natur festgestellt werden in Form des Di-, Tri- und Pentoxyds: FeO_2 , FeO_3 , Fe_2O_5 ¹⁾.

Es ist damit eine vor bald 30 Jahren von Zimmermann ²⁾ ausgesprochene Vermutung bestätigt worden, welcher speziell die „Induktion“ der Permanganatsalzsäurereaktion durch Permanganatferrosalz folgendermaßen erklärte:

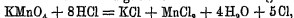
„Das in einem niederen Oxydationszustand befindliche Metall absorbiert bei der Titration mittels Kaliumpermanganat so energisch Sauerstoff, daß es in ein Hyperoxyd übergeführt wird, welches sofort wieder in Oxyd und Sauerstoff, der auf die Chlorwasserstoffsäure unter Entwicklung von Chlor einwirkt, zersetzt wird.“

Dieser Anschauung stand jedoch eine Hypothese von Jul. Wagner ³⁾ entgegen, und erst nach deren Widerlegung durch die Arbeiten von Manchot und Brown ⁴⁾ war die Bahn für die ursprüngliche Auffassung frei geworden.

Wagners Ansicht gipfelte in dem Satz:

„Ein Metallchlorid wirkt dann als Katalysator für die Reaktion Salzsäure-Permanganat, wenn es mit Salzsäure in Lösung eine Metallchlorwasserstoffsäure zu bilden vermag und wenn diese letztere durch Permanganat rasch oxydiert wird als Salzsäure selbst.“

In Analogie zum Verhalten des Platinchlorids PtCl_4 , das mit Salzsäure die Platinchlorwasserstoffsäure gibt, die vom Permanganat rasch unter Chlorentwicklung und Regeneration von Platinchlorid zersetzt werde, sollte der Mehrverbrauch in der Reaktion zwischen Kaliumpermanganat und Salzsäure unter dem Einfluß von Ferrosalzen in der intermediären Entstehung und schnellen Oxydation einer Ferrochlorwasserstoffsäure ihren Grund haben. Nach Wagners Auffassung hätte eine ganz eigenartige Abart der Katalyse vorgelegen, die er als „Pseudokatalyse“ bezeichnete. Da nämlich nach Wagner der Umsatz nicht mit erhöhter Geschwindigkeit nach der Gleichung erfolgt:



sondern sich zugleich die folgende Reaktion abspielt:

¹⁾ Nach Manchot könnte Fe_2O_5 Additionsprodukt von Fe_2O_3 und Wasserstoffperoxyd sein: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2 = (\text{Fe}_2\text{O}_5 + 2\text{H}_2\text{O})$.

²⁾ Zimmermann, Ann. Chem. 213 (1882) 311

³⁾ Jul. Wagner, Maßanalytische Studien, Habilitationsschrift, Leipzig 1896; Die Reaktion zwischen Kaliumpermanganat und Salzsäure unter dem Einfluß von Katalysatoren, Zeitschr. f. physik. Chem. 28 (1899) 83.

⁴⁾ Brown, Zeitschr. f. anorg. Chem. 44 (1905) 145, 47 (1905) 814, Amer. Journ. of Science [4] 19 (1905) 81, 21 (1906) 41.

$\text{KMnO}_4 + 4\text{H}_2\text{PtCl}_6 = \text{KCl} + \text{MnCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{PtCl}_4 + 5\text{Cl}_2$,
 so würde im Gegensatz zu den echten Katalysen, wo es sich ausschließlich um eine Reaktionsbeschleunigung handelt und eine Vergrößerung des Umsatzes in bestimmten Zeiten nur als Folge der vermehrten Geschwindigkeit zu betrachten ist, hier der Fall vorliegen, wo ohne Reaktionsbeschleunigung eine Vergrößerung des Umsatzes zustande kommt¹⁾.

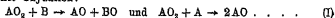
Diese Umsatzvergrößerung würde hervorgerufen „auf dem Nebenweg einer oder mehrerer anderer Reaktionen, deren Wirkung sich zu der ursprünglichen addiert“.

Die Bezeichnung „Pseudokatalyse“ für eine derartige hypothetische Umsatzvergrößerung durch Nebenreaktionen hat sich nicht eingebürgert, und das nämliche wird vermutlich der Fall sein bezüglich eines Vorschlags von Julius Meyer²⁾, der die „Auslosungen“ durch den Namen „Pseudokatalyse“ von den echten Katalysen abgegrenzt wissen möchte. Denn so zweckmäßig dieser Vorschlag auch an und für sich sein mag, so hätte er etwas früher kommen müssen, um durchzudringen. Abgesehen davon, daß die Ausscheidung fester und gasförmiger Stoffe aus ihrer übersättigten Lösung möglicherweise gar keine „Auslösung“, sondern eine „echte Katalyse“ repräsentiert, wofür außer den im vorigen Kapitel angegebenen Gründen die neue Beobachtung spricht, daß es auch von selbst ohne irgendwelchen Anstoß allmählich vor sich gehende Kristallisationen zu geben scheint, so ist der fragliche Name vor einigen Jahren schon in glücklicher Weise anderweitig in Anspruch genommen worden³⁾. L. Wöhler⁴⁾ nennt

¹⁾ Eine Umsatzvergrößerung von 44 % bis auf 86 % bei Pt (resp. von fast 0 % auf 48 % bei Iridiumanoden) wird auch bei der Darstellung der Uebereschwefelsäure erzielt, wenn der elektrolysierten Schwefelsäure etwas Salzsäure zugesetzt wird. Petrenko, Katalytische Erscheinungen bei der Darstellung der Uebereschwefelsäure, Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 36 (1904) 1081; Elbs u. Schönherr, Beiblätter zu Ann. d. Physik 19 (1895) 912.

²⁾ J. Meyer, Die Bedeutung der Lehre von der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit für die angew. Chemie, Leipzig 1908, S. 53.

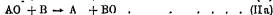
³⁾ Schon 1901 ist von Engler und L. Wöhler, Zeitschr. f. anorg. Chem. 29 (1901) 1, die Bezeichnung Pseudokatalyse auf Uebertragungskatalysen angewendet, aber später wieder fallen gelassen worden. In dieser Arbeit (Pseudokatalytische Sauerstoffübertragung) sprechen sich die beiden Forscher bezüglich der Autoxydationen dahin aus, daß dieselben entweder so verlaufen, daß der katalytisch wirksame Autoxydator A die Hälfte des aufgenommenen Sauerstoffs wieder abgibt, sei es an eine andere Substanz B oder an seine eigenen Moleküle unter gewöhnlicher Oxidation:



nämlich Pseudokatalysatoren diejenigen Substanzen, „welche durch chemische Reaktionen erst zu wirklichen Katalysatoren im Laufe des Prozesses umgewandelt werden“, und Pseudokatalysen sind demnach natürlich die durch derartige Körper beschleunigten Reaktionen.

Als Pseudokatalysatoren fungieren z. B. die exothermen Oxyde der Metalle der Platingruppe, PtO , PtO_2 usw. beim Kontaktprozeß der Schwefelsäure ¹⁾ und bei der Zersetzung des Wasserstoffperoxyds ²⁾, indem sie diese Vorgänge nur in dem Maße beschleunigen, als sie durch den fraglichen Prozeß in das Metall ³⁾, resp. in eine endo-

oder aber die Autoxydationen vollziehen sich in der Weise, daß A, nachdem es die Hälfte des von ihm aufgenommenen Sauerstoffs abgegeben hat, vom Akzeptor durch Reduktion in seinen ursprünglichen Zustand übergeführt wird, so daß dem mit Gleichung (I) identischen Stadium



das den Kreisprozeß schließende Stadium nachfolgt. (Der Unterschied zwischen I und II entspricht im wesentlichen demjenigen, welchen wir in diesem Kapitel zwischen „unvollkommenen“ und „vollkommenen“ oder „ephemeren“ und „permanenten Katalysen“ festgehalten haben.)

In der angegebenen Arbeit ziehen Engler und Wöhler auch besonders die Katalysen in Erwägung, bei welchen Oxyde und Salze mehrwertiger Elemente mit leicht wechselnden Valenz beteiligt sind, die Sauerstoff unter Peroxydbildung anzulagern vermögen. Es sind die Oxyde und Salze von Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Quecksilber, Titan, Cer, Zinn, Molybdän und von Metalloiden Phosphor, Kohlenstoff, Stickoxyd usw.

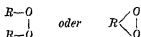
¹⁾ L. Wohler, Foß u. Plüddemann, Zur Kenntnis des Schwefelsäurekontaktprozesses, Ber. d. chem. Ges. 39 (1906) 3540.

²⁾ Loc. cit. Fußnote 4, diese Seite.

³⁾ L. Wohler, Zeitschr. f. anorg. Chem. 40 (1904) 425, 46 (1905) 323.

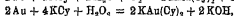
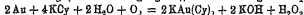
⁴⁾ Daß nicht das Metall als solches der Katalysator sein kann, sondern daß es durch Aufnahme von Sauerstoff zu einem solchen wird, indem sich ein peroxyartiger Körper bildet, haben schon Engler und Wöhler, Pseudokatalytische Sauerstoffübertragung, Zeitschr. f. anorg. Chem. 29 (1901) 1, vermutet. In welcher Weise diese Autoxydation der Metalle vor sich geht, ist noch nicht völlig festgestellt. Nach den Anschauungen von Engler und seinen Mitarbeitern (Engler u. Wild, Ueber die sog. Aktivierung des Sauerstoffs und über Superoxydbildung, Ber. d. chem. Ges. 30 (1897) 1660, 31 (1898) 30, 46, 3055, 33 (1900) 1090, 1097, 1109, 34 (1901) 2988, 36 (1903) 2642, 37 (1904) 49, 3268, 3274; Verhandl. d. naturw. Vereins in Karlsruhe 11 (1896) 71; siehe auch Engler u. Wild, Ber. d. chem. Ges. 29 (1896) 1929; Engler u. Weißberg, Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation, Braunschweig 1904; Ber. d. chem. Ges. 31 (1898) 3055] werden bei Autoxydationen „nicht einzelne Sauerstoffatome, sondern immer ganze Sauerstoffmoleküle aufgenommen, indem unter Sprengung der doppelten Bindung des Moleküls sich zunächst Peroxyverbindungen von der Form

therme peroxyartige Platin-Palladium oder Iridiumsauerstoffverbindung¹⁾ übergeführt werden.



bilden. Diese Verbindungen können wie das Wasserstoffperoxyd ein Atom Sauerstoff an andere oxydable Substanzen abgeben, indem sie hierbei in normale einfache Oxyde übergehen. Der 'aktivierte' Sauerstoff ist also nicht Sauerstoff in Gestalt freier Atome, sondern es ist chemisch gebundener, aber leicht abspaltbarer Sauerstoff. Die Tatsache, daß schließlic sowohl die autoxydable wie die andere oxydierte Substanz gleich viel Sauerstoff aufgenommen haben, findet hierdurch eine sehr einfache Erklärung, indem die Peroxyverbindung ein Sauerstoffatom behält und eines abgibt."

Was die letzterwähnte Tatsache betrifft, so hatte schon Jorissen, Die Sauerstoffaktivierung bei der langsamen Oxydation von Triäthylphosphin und Benzaldehyd, Zeitschr. f. physik. Chem. 22 (1897) 84; Sauerstoffaktivierung bei der langsamen Oxydation von Natriumsulfit, Ebenda, 23 (1897) 867, bei den von ihm untersuchten Substanzen festgestellt, daß sie bei ihrer langsamen Oxydation gleich viel Sauerstoff aktivieren, als sie selbst aufnehmen. Siehe auch Jorissen, Chem. Weekblad 1 (1904) 789, 801, 817. Dem entspricht der Befund von Viktor Meyer, v. Recklinghausen und Hirtz, Ber. d. chem. Ges. 29 (1896) 2549, 2928, wonach bei der Oxydation von Wasserstoff und Kohlenoxyd durch Kaliumpermanganat ungefähr gleich viel freier Sauerstoff auftritt als zur Oxydation der Gase verwendet wurde. Aber auch bei der von Bodländer, Zeitschr. f. angew. Chem. (1896) 583, untersuchten, nur in Gegenwart von Sauerstoff stattfindenden Auflösung von Gold in Cyankalilösung (welchem Vorgang folgende Gleichungen entsprechen):

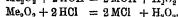
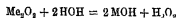


verlangt die erstere Gleichung, daß zwei Atome Gold beim Auflösen ein Atom Sauerstoff aufnehmen und Hand in Hand damit ein Sauerstoffatom aktivieren. Auch hier sind also die durch das Metall aufgenommenen und aktivierten Sauerstoffmengen gleich. Bei diesem Beispiel ist jedoch eine direkte Vereinigung des Sauerstoffs mit dem Metall ausgeschlossen, da sich Gold mit Sauerstoff nicht nur direkt nicht verbindet, sondern sogar die auf anderem Wege erhaltenen Goldoxyde bei gewöhnlicher Temperatur in Metall und Sauerstoff dissoziieren. Nach Bodländer (vgl. Ueber langsame Verbrennung, Stuttgart 1899, S. 477) kann daher hier „die Mitwirkung des Sauerstoffs bei der Auflösung des Metalls nur so aufgefaßt werden, daß durch das Metall Wasserstoffionen aus der Lösung verdrängt werden, und daß der am Gold abgeschiedene neutrale Wasserstoff mit dem freien Sauerstoff Wasserstoffsuperoxyd bildet.“ Bodländer glaubt deswegen, daß auch bei anderen Autoxydationsprozessen von Metallen der durch dieselben verdrängte Wasserstoff es sei, mit welchem der Sauerstoff reagiere, und nicht das Metall als solches, in welchem letzterem Fall sich das Metall „holoxyd“ (Traube) resp. Metall „moloxyd“ (Engler) durch Addition eines ganzen Sauerstoffmoleküls bilden würde, entsprechend der Gleichung:



Das Peroxydat sollte dann weiter mit Wasser oder Säuren Wasserstoffperoxyd geben:

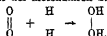
Analog liegen die Verhältnisse bei der von Martinsen^{1a)} untersuchten Nitrierung des Phenols und des p-Kresols; nur kommt



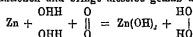
Eine solche direkte Oxydation findet unter allen Umständen bei den Metallen statt, die sich auch in trockener Luft oxydieren, wie z. B. das Rubidium, das nach Erdmann und Kothner (zitirt nach Engler u. Wild, Ber. d. chem. Ges. 30 (1897) 1669) das Rubidiumdioxyd RbO_2 liefert, und wie das Natrium, welches nach Bach das Natriumdioxyd gibt. Ebenso soll auch nach Bach, Ueber die Rolle der Peroxyde bei den Erscheinungen der langsamen Oxydation, Monatsscient. [4] 11 (1897) II, 479; Compt. rend. 124 (1897) 2, 951, aus dem Kohlen-

oxyd Karbonylperoxyd $\text{O}=\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ | \\ \text{O} \end{smallmatrix}$ bilden, was jedoch nicht ganz sichergestellt ist

(vgl. Bodländer, loc. cit.) Ebenso wird bei der Oxydation des Wasserstoffs nach Bach der Sauerstoff als ganzes Molekül aufgenommen, und das resultierende Wasserstofftetroxyd zerfällt sofort weiter in Sauerstoff und Wasserstoffsuperoxyd, also in jenen Körper, den Traube, Ber. d. chem. Ges. 15 (1882) 232, 659, 2421, 2428, 16 (1883) 123, 463, 1201, 17 (1884) 1062, 18 (1885) 1881, 1894, 19 (1886) 1111, 1115, 20 (1887) 8345, 3352, 22 (1889) 1490, 1515, 26 (1893) 1476; Moritz Traubes gesammelte Abhandlungen, Berlin 1899, einem entgegengesetzten Gedankengange folgend, als Reduktionsprodukt des molekularen Sauerstoffs aufgefaßt hat:

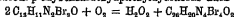


Traube sieht jedoch einzig in der Wasserstoffperoxydbildung das Alpha und Omega aller Autoxydationen und bringt dieselbe gemäß der Gleichung:

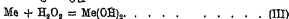
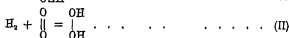
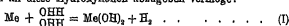


mit einer Spaltung der Wassermoleküle unter dem Einfluß des Metalls in Zusammenhang. Mit der Wasserstoffperoxydbildung bei der Autoxydation des Zinks (resp. der Bildung eines Metallperoxyds) scheint mir die Eigentümlichkeit des Zinks, auf bakterienhaltiges Wasser sterilisierend zu wirken, in Zusammenhang zu stehen. Dienert, Compt. rend. 136 (1903) 707, will dagegen die baktericide Wirkung darauf zurückführen, daß die Bakterien das Zink angreifen unter Bildung löslicher Zinksalze, welche in die Bakterien eindringen und sie töten. Wasserstoffperoxydbildung hat auch Manchot, wie früher schon Schönbein, Journ. f. prakt. Chem. 37 (1845) 189, 75 (1853) 97, 77 (1853) 137, 86 (1862) 65, 89 (1863) 14, 93 (1864) 24, 98 (1866) 65, 257, 280, 99 (1866) 11, 102 (1867) 145, 155, 164, bei einer Anzahl Oxydationen nachgewiesen [Manchot, Ueber Sauerstoffaktivierung, Ann. Chem. 314 (1900) 177, 325 (1903) 105, 125; Manchot u. Herzog, Ueber die Oxydation des Indigweißes mit Sauerstoffgas, Ebenda 310 (1901) 818, Die Autoxydation des Hydrazobenzols, Ebenda 316 (1901) 831; Zeitschrift f. anorg. Chem. 27 (1901) 897, 420; Ber. d. chem. Ges. 33 (1900) 1742]. Bei der Oxydation des Oxanthranols, des Dihydropheanthrenechmons, des Hydrazotriazols und Hydrazomethyltriazols, des Hydrazobenzols, des Indigweißes, des Kobaltcyanurs usw. entsteht auf ein Molekül des Gesamtverbrauchs an Sauerstoff

hier als neues Moment hinzu, daß der Pseudokatalysator, die Salpetersäure, zugleich Reagens ist. Es würde demnach eine Auto-
ein Molekül Wasserstoffperoxyd; gemäß Manchots allgemeiner Oxydations-
gleichung: $RH_2 + O_2 = R + H_2O_2$ (wo R den oxydierten Stoff, z. B. Indigo be-
deutet), wird also doppelt so viel Sauerstoff verbraucht, als zur Bildung des Oxy-
dationsproduktes notwendig ist. Das Alkali übt bei diesen Oxydationen eine
positiv katalytische Wirkung aus. Zu ähnlichen Resultaten gelangte auch Biltz
[Oxydation mit Luftsauerstoff, Ber. d. chem. Ges. 33 (1900) 2295], welcher bei der
Oxydation des Dibrom-p-oxybenzaldehydphenylhydrazons nach der Gleichung

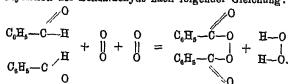


ebenfalls Wasserstoffperoxydbildung nachwies. Intermediär entsteht Wasserstoff-
peroxyd wahrscheinlich auch beim Rosten des Eisens [Dunstan, Jowett u. Goul-
ding, Proc. Chem. Soc. 21 (1905) 231]. Im Einklang mit Traubes Vorstellung
nimmt ferner Ihle, Ueber die sog. Autoxydation, Zetschr. f. physik. Chem. 22
(1897) 114, an, daß Wasserstoffperoxyd als Zwischenprodukt bei der Autoxydation
der Metalle aufträte und an diese Hydroxylionen abzugeben vermöge:



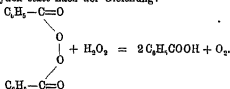
Bach ist dagegen derselben Ansicht wie Engler, daß ebenso gut auch
andere Stoffe mit dem Luftsauerstoff unter direkter Peroxydbildung reagieren.
1897 äußert sich Bach dementsprechend folgendermaßen: „*L'étude des phé-
nomènes d'oxydation lente m'a conduit à la conclusion, que la transformation
de l'oxygène passif en oxygène actif peut s'effectuer par l'intermédiaire des
peroxydes qui prennent naissance dans l'oxydation des matières facilement
oxydables.*“ — Peroxydbildung konnte nachgewiesen werden bei folgenden, den
verschiedensten Körperklassen angehörigen Substanzen: Kalium, Natrium, Zink,
Blei, Eisen, Phosphor, bei der Methyl-, Aethyl- und Isopropylgruppe, beim Benz-
aldehyd, Acetaldehyd, Formaldehyd, Glycerin, Aether, Essigsäureanhydrid, Phenol,
Brenskatechin, Resorcin, Pyrogallol, Tannin, Phenylhydrazin, Dimethyl- und Di-
äthylamin, Acetamid, Formamid, Morphinumacetat, Chininsulfat, Strychnin, Petio-
leum, Benzol, Terpentol- und Zimtol, sowie Glukose und Zellulose.

Auch in bezug auf die Art der Peroxydbildung ist Bach zu der nämlichen
Anschauung wie Engler gelangt, indem er annimmt, daß der Sauerstoff als
Doppelatom addiert werde. Es ist diese Vorstellung der molekularen Sauerstoff-
anlagerung übrigens kürzlich auf kinetischem Wege von Just, Kinetische Unter-
suchung des in Wasser gelösten Ferrobikarbonats, Zetschr. f. physik. Chem. 63
(1908) 385, bestätigt worden. Dementsprechend vollzieht sich nach Engler (loc.
cit.) die Autoxydation des Benzaldehyds nach folgender Gleichung:



pseudokatalyse vorliegen. Als wirklicher, aus dem Pseudokatalysator HNO_3 während der bimolekularen Nitrierungsreaktion gebildeter

Es entsteht demnach Wasserstoffperoxyd neben dem Aldehydperoxyd als Endprodukt dieser Reaktion, und in dem vorliegenden Beispiel findet dann, wie Brodie, Ann. Chem., Suppl. 8 (1864/65) 207, gezeigt hat, die weitere Umsetzung zwischen den beiden Peroxyden statt nach der Gleichung:



Es ist jedoch möglich, die erste Phase des Oxydationsvorgangs festzuhalten [Engler u. Wild, Ber. d. chem. Ges. 30 (1897) 1069]

Schon Erlenmeyer, Ber. d. chem. Ges. 27 (1894) 1959, hatte das Auftreten von Benzoylperoxyd beobachtet, als er das Gemisch von Benzaldehyd, Essigsäureanhydrid und Sand (zur Vergrößerung der Oberfläche) der Luft aussetzte, und hatte dies auf die Entstehung von Ozon zurückgeführt. Dann hat Jorissen, Bildung von Benzoyl- und Propionylperoxyd durch aktivierten Sauerstoff, Zetschr. f. physik. Chem. 22 (1897) 54, Festschrift, Leyden 1896, die Bildung von Benzoylperoxyd bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid oder Benzoesäureanhydrid einer eingehenden Untersuchung unterworfen, aus welcher hervorgeht, daß bei Anwesenheit eines dieser Anhydride oder bei Gegenwart von Indigoeschwefelsäure oder anderen oxydierbaren Substanzen die Oxydation des Benzaldehyds unter Aufnahme von doppelt so viel Sauerstoff erfolgt, als die Bildung des Benzoesäure verlangt.

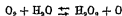
Außer Jorissen haben sich Nef, Ann. Chem. 298 (1897) 280, dem die Darstellung des gemischten Benzoylacetylperoxyds $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-\text{O}-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3$, geglückt ist, und Bodländer, Ueber langsame Verbrennung, S. 470, mit der Benzaldehydoxydation bei Gegenwart von Säureanhydriden beschäftigt. Es würde jedoch über den Rahmen dieser Arbeit hinausgehen, die voneinander abweichenden theoretischen Ansichten, welche Erlenmeyer, Jorissen, Engler und Wild (siehe oben), Nef und Bodländer entwickelt haben, hier nebeneinander zu stellen und zu diskutieren. [Vgl. auch Clover u. Houghton, Amer. Chem. Journ. 32 (1904) 43; Bull. Soc. Chim. Paris 34 (1905) 58; Morrell u. Clout, Journ. Chem. Soc. 83 (1903) 1284; Morrell u. Bellars, Chem. Zetschr. 29 (1905) 386].

Auch die Ansicht von Hoppe-Seyler (siehe auch: Ueber die Einwirkung des Sauerstoffs auf Gärungen, Festschrift, Straßburg 1881), Baumann u. a., wonach bei der Autoxydation von Wasserstoff und anderen reduzierenden Substanzen, die „mit Begleide den indifferenten Sauerstoff sich anzueignen vermögen“ [Hoppe-Seyler, Ber. d. chem. Ges. 12 (1879) 1851; Baumann, Zeitschrift f. physiol. Chem. 5 (1881) 214], Sauerstoffmoleküle in ihre Atome zerlegt und die Oxydation gleichzeitig anwesender Stoffe bedingen würden, seien hier nur gestreift (siehe darüber auch im Kapitel. Die Theorien der Katalyse S. 74).

Als Abschluß der Skizze über die aufgestellten Autoxydationstheorien mögen nur noch die wesentlichsten Punkte der Anschauungen von Haber et

Katalysator fungiert die salpetrige Säure. Die Größe des Salpetersäuregehaltes der Salpetersäure bestimmt daher die Nitrierungs-

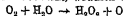
wählt sein [Haber, Ueber Wasserstoffsuperoxyd, Autoxydation und die Gaskette, Physik. Zeitschr. 1 (1900) 419; Zeitschr. f. physik. Chem. 34 (1900) 513; Haber u. F. Bran, Ebenda 35 (1900) 81, 608; Zeitschr. f. Elektrochem. 7 (1900) 441; Physik. Zeitschr. 1 (1900) 419]. Nach ihm treffen die Vorstellungen der Peroxydtheorie bei nassen Autoxydationen nur unter Umständen zu. Das Wasserstoffperoxyd spielt dagegen immer eine wesentliche, vermittelnde Rolle. Die grundlegende Gleichung für alle Oxydationen, welche Luft und Wasser bedingen, wurde die folgende sein:



Haber nimmt demnach an, daß sich im sauerstoffhaltigen Wasser Sauerstoffatome und Wasserstoffperoxyd mit Sauerstoffmolekülen und Wasser im Gleichgewicht befinden. Es würde dieses Vorhandensein freier Sauerstoffatome unter anderem auch erklären, warum die meisten Oxydationen nur bei Gegenwart von Wasser verlaufen, da dem Gleichgewicht zwischen Sauerstoffmolekülen und Sauerstoffatomen $\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{O} + \text{O}$, besonders ohne Gegenwart von Katalysatoren, eine weit geringere Bedeutung zukommt. Daß bei kathodischer Polarisation Wasserstoffperoxyd gebildet wird, erklärt Haber dadurch, daß infolge eines ununterbrochenen Verbrauchs von Sauerstoffatomen an der Platinoberfläche das Gleichgewicht der ersten Gleichung sich in der Weise wieder herzustellen sucht, daß der Vorgang unter beständiger Regenerierung des verbrauchten Sauerstoffs verläuft, d. h. also von links nach rechts. Dabei kann aber, wie die Gleichung zeigt, Sauerstoff nicht allein nachgeliefert werden, sondern es entsteht zugleich mit jedem sich ergänzenden Sauerstoffatom ein Molekül Wasserstoffperoxyd. Genau in derselben Weise muß jede nasse Oxydation, welche Sauerstoff verbraucht, zur Anhäufung von Wasserstoffperoxyd führen. Die Beobachtung, daß Blei und Schwefelsäure an der Luft ein Bleisulfat- und ein Wasserstoffperoxydmolekül liefern, hätte ihre Ursache demnach in dem Verbrauch der freien Sauerstoffatome nach der Gleichung: $\text{Pb} + \text{O} \rightleftharpoons \text{PbO}$, und die nämlichen Verhältnisse liegen vor bei der Autoxydation des Zinks in alkalischer Lösung.

Ebenso wie ein Verbrauch der Sauerstoffatome zu einer Wasserstoffperoxydanhäufung führt, kann umgekehrt durch kontinuierliche Fortnahme des Wasserperoxyds eine Anhäufung von atomistischem Sauerstoff bewerkstelligt werden, derzufolge eine Wasserperoxyd zersetzende Substanz imstande sein müßte, energische Oxydationswirkungen auszuüben.

Auch in dieser ungenügenden Weise lassen sich daher die induzierten Sauerstoffübertragungen deuten. Tatsächlich haben Haber und Bran (loc. cit.) gefunden, daß die „Induktoren“, wie Natriumsulfid, gegen Wasserstoffperoxyd ungemein empfindlich sind, während die „Akzeptoren“ wie Arsenit, von letzterem kaum angegriffen werden. Es würde also die induzierende Kraft von Natriumsulfid darauf beruhen, daß dasselbe das Wasserstoffperoxyd kontinuierlich bei seiner eigenen Oxydation verbraucht, wodurch der oben angeführte Vorgang



gezwungen wird, im Sinne des Pfeils zu verlaufen. Der dabei sich ansammelnde atomistische Sauerstoff würde dann nach den Anschauungen von Hoppe-Seyler u. a.

geschwindigkeit. Wird die salpetrige Säure durch Harnstoffzusatz zerstört, so findet in beobachtbarer Zeit keine Nitrierung statt, außer bei sehr beträchtlichen Salpetersäureüberschüssen^{1b)}.

die aktive Substanz sein, welche das Arsenit, das Nickelhydroxydul und andere Akzeptoren zu oxydieren vermag

In gleicher Weise würden auch bei anderen induzierten Oxydationen die Körperpaare aus einem wasserstoffperoxydempfindlichen und einem wasserstoffperoxydunempfindlichen Stoffe bestehen, so z. B.

H_2O_2 -empfindlich (Induktor)	H_2O_2 -unempfindlich (Akzeptor)
Indigo (mit Benzoesäure als Katalysator)	Benzaldehyd
Triäthylphosphin	Indigo
Ferrocyankalium	Benzaldehyd

Siehe weitere Literatur über Autoxydationen: v. Baeyer u. Villiger, Ber. d. chem. Ges. 33 (1900) 1569, Baur, Zeitschr. f. angew. Chem. 15 (1902) 53; Ber. d. chem. Ges. 36 (1903) 3088, 37 (1904) 795; Luther, Zeitschr. f. physik. Chem. 30 (1899) 660, 34 (1900) 488, 43 (1903) 208; Ostwald, Ebenda 34 (1900) 248; Armstrong, Journ. Chem. Soc. 83 (1903) 1088; Hodgkin u. Coote, Chem. News 22 (1905) 88; Guggenheimer, Physik Zeitschr. 5 (1904) 397; Smith, Proc. Soc. Chem. London 22 (1906) 89, Barnes u. Shearer, Journ. physical Chem. 12 (1908) 468

Welche Anschauung schließlich in dem Turner gestrichelten Theorien den Sieg davontragen wird, ist bei dem hervorragenden Aufgebot an Schärfsinn und tatsächlichen Belegen, das von allen Beteiligten ins Feld geführt werden kann, vorläufig noch nicht zu entscheiden

Nach diesem kurzen Streifzug durch die Theorien der Autoxydation möge bezüglich der Verhältnisse beim Platin, von dem wir ausgegangen waren, noch hinzugefügt werden, daß Engle und Wöhler in ihrer vorhin zitierten Arbeit die Annahme, daß sich aus dem metallischen Platin erst das (z. B. bei der Wasserstoffperoxyd- und Knallgaskatalyse wirksame) Platinperoxyd bilde, durch folgende Belege stützten:

Reduzierende Gase, wie Schwefelwasserstoff, Phosphorwasserstoff und Kohlenoxyd setzen die Wirksamkeit von Platinmohr, ihrer Reduktionsfähigkeit entsprechend, herab (Platingifte), während Salpetersäure eine Reaktivierung bedingt. Ferner spricht für die Bildung einer Verbindung bei der Aufnahme des Sauerstoffs:

In der Hitze wird mehr Sauerstoff absorbiert als in der Kälte

Platin schwarz blaut Jodstärke in saurer Lösung intensiv, in neutraler noch deutlich wahrnehmbar.

Platin schwarz vermag arsenige Säure zu Arsensäure bei Luftabschluß zu oxydieren, wobei Platin als Platinaisemat in Lösung geht.

Platin schwarz löst sich bei Luftabschluß teilweise in verdünnter Salzsäure, das von Sauerstoff befreite Platin ist dagegen säureunlöslich

Das durch Salzsäure von Oxyd gereinigte Platin schwarz ist inaktiv, wird aber durch Abwaschen mit Salpetersäure rasch, durch Erhitzen auf dem Wasserbade langsamer wieder aktiv

Wie bei den erwähnten Nitrierungen^{1a)} wirkt die salpetrige Säure auch auf die Löslichkeit der Metalle (Cu) in Salpetersäure, wie dies Veley²⁾ gezeigt hat³⁾.

Organische Substanzen, wie Alkohol, Aether, Stärke, reduzieren das Platin beim Erwärmen und zerstören damit seine Wirkung auf Jodkali.

Daß im Einklang mit den Engler-Bachschen Anschauungen nur eine endotherme Platinsauerstoffverbindung, ein peroxyartiger Körper und nicht ein exothermes Oxyd PtO oder PtO₂ das wirksame Agens ist, zeigten dann die vergleichenden Untersuchungen von Wöhler und seinen Mitarbeitern (S 283, Fußnote 4, 1 und 2 und die folgende). Endlich führen Engler und Wöhler (loc. cit.) auch die Wirksamkeit der Fermente auf Peroxyde zurück

¹⁾ Es wurde schon auf Grund der Analogie mit Biedigs Quecksilberperoxydat HgO, darauf hingewiesen, daß die wirksame Platinverbindung (das Primäroxid) ebenfalls ein Derivat des Wasserstoffperoxyds sein konnte, mit der charakteristischen intakten, zweiatomigen Kette des Sauerstoffmoleküls [siehe auch Manchot, Ueber Autoxydation und Oxydation mit Stickoxyd, Ber. d. chem. Ges. 39 (1906) 3510]. Eine solche Formel haben Manchot und Kraus, Ueber Chromdioxyd und die Konstitution der Chromsäure, Ber. d. chem. Ges. 39 (1906) 3515, für die peroxyartige Sauerstoffverbindung in Betracht gezogen, die aus

dem Chromhydroxyd bei höherer Temperatur entsteht: $\text{Cr} \begin{smallmatrix} \diagup \text{O} \\ | \\ \diagdown \text{O} \end{smallmatrix}$. Sie halten dieselbe jedoch für weit weniger wahrscheinlich als die isomere Peroxydformel

$\text{Cr} \begin{smallmatrix} \diagup \text{O} \\ | \\ \diagdown \text{O} \end{smallmatrix}$. Die letztere entspricht der beständigen Natur dieser Verbindung aller

Erfahrung nach auch weit besser. Dem unbeständigen Primäroxid der Autoxydation des Chromoxyduls [Manchot u. Glaser, Zeitschr. f. anorg. Chem. 27 (1901) 431; Manchot u. Wilhelms, Ann. Chem. 325 (1902) 126] kommt dagegen nach Manchot und Kraus (loc. cit.) die Formel $\text{O}=\text{Cr}-\text{O}-\text{O}-\text{Cr}=\text{O}$ zu, in welcher der „für das Zustandekommen von Aktivierungserscheinungen“ wesentlichen Verkettung der Sauerstoffatome Rechnung getragen ist. Diese Verkettung der Sauerstoffatome in dem aus dem Stickoxyd durch Anlagerung molekularer Sauerstoff intermediär gebildeten Stickstoffdetroxyd $\text{O}=\text{N}-\text{O}-\text{O}-\text{N}=\text{O}$ scheint mir ebenfalls eine wichtige Rolle im Bleikammerprozeß zu spielen.

^{2a)} Martinsen, Beiträge zur Reaktionskinetik der Nitrierung, Zeitschr. f. physik. Chem. 50, 335.

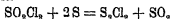
^{3a)} Die Wirksamkeit der salpetrigen Säure ist nicht auf eine intermediäre Nitrosophenolbildung zurückzuführen, welches durch die Salpetersäure unter Neubildung der salpetrigen Säure oxydiert werden könnte; denn ein Nitrosophenolzusatz ist von weit geringerer Wirkung als ein Zusatz von Nitrit, und eine Abhängigkeit der Nitrierungsgeschwindigkeit von der zugesetzten Menge macht sich beim Nitrosophenol, im Gegensatz zum Nitrit, fast gar nicht geltend. Es kann daher eine „Uebertragungskatalyse“ hier nicht angenommen werden.

^{1c)} In anderen Fällen, wie z. B. bei der Nitrierung des Nitrobenzols und 2,4-Dinitrotoluols, wirkt die salpetrige Säure nicht katalytisch

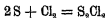
²⁾ Veley, Ber. d. chem. Ges. [Ref.] 24 (1891), 522, Journ. Soc. Chem. Ind.

Die nämlichen Verhältnisse liegen ferner vor bei dem von Veley, sowie Behrend, Schmitz und Tryller¹⁾ bei organischen Verbindungen beobachteten Einfluß der salpetrigen Säure und bei der interessanten Rolle, welche die salpetrige Säure im Grove-Element nach den schönen Untersuchungen von Burch und Veley, sowie Ihle spielt²⁾.

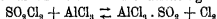
Es lassen sich diesen Pseudokatalysen in gewisser Beziehung die von Ruff^{3a)} als Dissoziationskatalysen bezeichneten Vorgänge gegenüberstellen, bei welchen durch die Dissoziation eines reagierenden Stoffes rascher reagierende Produkte entstehen, wie dies z. B. bei der Reaktion



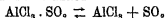
bei Gegenwart von Aluminiumchlorid der Fall ist. Da der Vorgang



schnell verläuft, so ist Ruff der Ansicht, daß Sulfurylchlorid und Aluminiumchlorid miteinander nach der Gleichung



reagieren und daß das entstandene Chlor die Oxydationswirkung bedingt, während durch die Reaktion



das Aluminiumchlorid zurückgebildet wird.

Wie vorhin gesagt, kann nun also die von Jul. Wagner gegebene Erklärung für das Verhalten der Ferrosalze bei ihrer Titration mit Kaliumpermanganat nach dem Verfahren von Margueritte⁴⁾ heute

10, 204; siehe ferner Veley, Ueber eine Methode zur Untersuchung der Auflösung von Metallen in Säuren, Journ. Chem. Soc. London 54 (1889) 361. Schon 1842 hatte Millon die katalytischen Wirkungen der salpetrigen Säure auf die Löslichkeit von Kupfer, Quecksilber, Wismut, Silber und Zink in Salpetersäure erkannt und nannte den bei Kaliumnitritgegenwart sich vollziehenden Prozeß „*Metalldüngung*“, in Analogie zu der Hefewirkung [Millon, Ann. Chim. Phys. [3] 6 (1842) 73; Journ. f. prakt. Chem. 1 (1843) 29].

¹⁾ Man braucht in den obigen Ausführungen über die Nitrirung des Phenols nur das letzte durch ein Metall, z. B. Kupfer, zu vertauschen, so erhält man die Beschreibung der autopsendokatalytischen Nitratbildung.

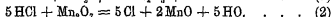
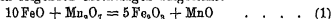
²⁾ Behrend, Schmitz u. Tryller, Ann. Chem. 277 (1893) 310

³⁾ Ihle, Ueber die katalytische Wirkung der salpetrigen Säure, Zeitschr. f. physik. Chem. 19 (1896) 577; Zeitschr. f. Elektrochem. 2 (1895) 174; Burchard u. Veley, Phil. Trans. 182 (1891) 319.

^{3a)} Ruff, Die katalytischen Wirkungen des Aluminiumchlorids bei der Reaktion des Sulfurylchlorids, Ber. d. chem. Ges. 35 (1902) 4453

⁴⁾ Margueritte, Ann. Chim. Phys. [3] 18 (1846) 244; Compt. rend. 22 (1846) 587

als widerlegt gelten; es ist vielmehr ein „Eisenprimäroxyd“ dafür verantwortlich zu machen, daß das Marguerittesche Verfahren falsche Resultate liefert, wie dies Löwenthal und Lenssen¹⁾ nachgewiesen haben; dieselben zeigten, daß die Salzsäure, die für sich allein unter den vorschriftsmäßigen Bedingungen das Permanganat nicht reduziert, mit diesem unter Chlorentwicklung zu reagieren vermag, sobald Ferrosalz zugegen ist, dessen Reaktion mit Permanganat nebenher verläuft. Löwenthal und Lenssen haben für den Vorgang die beiden folgenden Gleichungen aufgestellt:



Sie nehmen an, daß es durch keinerlei Vorsichtsmaßregeln gelingt, die je nach der Menge der freien Salzsäure mehr oder weniger störende Reaktion nach 2. zu eliminieren²⁾. Daß die Unregelmäßigkeiten nur durch die Salzsäure bedingt sind, zeigten die genannten Forscher an der Hand von vergleichenden Versuchen mit Schwefelsäure, wobei die Schwankungen der Werte verschiedener Titrierungen ganz zurücktraten.

Als primäres Oxydationsprodukt der Salzsäure entsteht hierbei unterchlorige Säure oder eine dieser analoge Verbindung von gleicher Oxydationsstufe³⁾. Ebenso entsteht nach Baxter und Zanetti⁴⁾ unterchlorige Säure, wenn das Ferrosalz durch Oxalsäure zersetzt wird; denn die Reaktion zwischen Oxalsäure und Permanganat vermag ebenfalls Salzsäure und Permanganat zu bestimmen, aufeinander einzuwirken.

Diese „Induktion“ ist durch Gooch und Peters⁵⁾ außer Zweifel gesetzt worden, nachdem dieselbe früher von Fleischer⁶⁾,

¹⁾ Löwenthal u. Lenssen, Journ. f. prakt. Chem. 86 (1862) 193; Zeitschrift f. anal. Chem. 1 (1862) 329; siehe ferner Fresenius, Ebenda 1 (1862) 361; Kessler, Ann. d. Physik [2] 194 (1863) 41.

²⁾ Dagegen geben Löwenthal und Lenssen an, daß, wenn man Eisenoxyd in Salzsäure gelöst, mit Permanganat zu Ende titriert und hierauf in derselben Flüssigkeit eine neue Menge Eisenoxydul derselben Operation unterwirft, die Resultate hierauf weit richtiger ausfallen.

³⁾ Odling, Pharm. Journ. Trans. [2] 1 (1860) 469; Baxter u. Frevert, Amer. Chem. Journ. 34 (1905) 109; Bray, Zeitschr. f. physik. Chem. 54 (1906) 468; Skrabal, Chem.-Ztg. 29 (1905) 550.

⁴⁾ Baxter u. Zanetti, Amer. Chem. Journ. 33 (1905) 500.

⁵⁾ Gooch u. Peters, Zeitschr. f. anorg. Chem. 21 (1899) 185; Amer. Journ. Science Sill. [4] 7 (1899) 463.

⁶⁾ Fleischer, Titrimethode, 2. Aufl., Leipzig 1867, S. 76.

Ostwald¹⁾, Wagner²⁾ und merkwürdigerweise auch von Zimmermann³⁾ negiert worden war, obgleich letzterer bei der Oxalsäuretitration in salzsaurer Lösung einen die Induktion beweisenden Mehrverbrauch von Permanganat festgestellt hatte

Die Bezeichnung „chemische Induktion“ für die erwähnten Vorgänge, die an die Erzeugung eines sekundären elektrischen Stroms unter dem Einfluß eines Primärstroms erinnert, ist auf Kessler⁴⁾ zurückzuführen, dessen Arbeiten über diesen Gegenstand grundlegend geworden sind.

Aus seinen Beobachtungen, sowie denjenigen von Schönbein, Lowenthal, Lenssen⁵⁾, Bopp, Tuttle, Péligot, Girard, Péan de St. Gilles⁶⁾ zieht Kessler folgenden Schluß⁷⁾:

¹⁾ Ostwald, Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie. Leipzig 1901, S. 146

²⁾ Wagner, loc cit

³⁾ Zimmermann, Ann Chem. 213 (1882) 312.

⁴⁾ Kessler, Ann d Physik [2] 105 (1868) 218.

⁵⁾ Bezüglich der theoretischen Auffassung bestanden zwischen Lenssen und Kessler füglich die größten Differenzen, die zu einer heftigen Polemik Veranlassung gaben (siehe Kessler, Ann d Physik [2] 108 (1859) 17, 118 (1863) 17, 30; Zeitschr. f. anal. Chem. 2 (1863) 280, Lenssen, Journ. f. prakt. Chem. 78 (1859) 193, 197, 81 (1860) 276, 82 (1861) 298, 86 (1862) 209, 214; Zeitschr. f. anal. Chem. 2 (1863) 169). Bei von Kessler angegriffene Standpunkt Lenssens war der, daß man die Oxydationen und Reduktionen in zwei Gruppen einzuteilen habe „1. In Vorgänge, bei denen das Produkt der Oxydation oder Reduktion eine Säure sei (alkalipathische Oxydations- und Reduktionsagentien); 2. in solche, bei denen das Produkt eine Base sei (azidipathische Oxydations- und Reduktionsagentien)“

Außerdem hat Lenssen den Grundsatz aufgestellt, „daß bei normalen Oxydationen immer nur die Körper kombiniert werden dürfen, bei welchen das Oxydations- und Reduktionsprodukt denselben Charakter hat, also beide Säuren oder beide Basen sind; die ersteren müssen alsdann in alkalischer, die zweiten in staurer Flüssigkeit gemessen werden.“ Dazwischen sollte dann eine Mittelgruppe stehen, deren Oxydationsprodukte weder starke Säuren noch starke Basen waren. Eine „induzierte Reduktion“ im Sinne der Kesslerschen Bezeichnung würde dann nach Lenssen dort stattfinden, wo ein alkalipathisches, reduzierendes Agens in staurer Flüssigkeit oder ein azidipathisches Oxydationsagens in alkalischer Lösung gemessen wird.

⁶⁾ Vgl. Ann. d. Physik [2] 171 (1855) 204, 172 (1855) 332, 189 (1861) 134, 194 (1863) 17, 195 (1863) 218; Zeitschr. f. anal. Chem. [Ref.] 2 (1863) 383; vgl. auch Jorissen, Sauerstoffaktivierung bei der langsamen Oxydation von Natriumsulfid, Zeitschr. f. physik. Chem. 23 (1897) 687

⁷⁾ Nur zwei der von Kessler zugrunde gelegten Beobachtungen beziehen sich auf $O_a = O_p = \text{Sauerstoff}$. Bei den übrigen ist $O_a = O_p = \text{Permangansäure, Chromsäure oder Chlorsäure}$.

„Seien R_a und R_b zwei Reduktionsmittel (oxydierbare Stoffe), O_a und O_p zwei Oxydationsmittel (reduzierbare Stoffe) von solcher Beschaffenheit, daß unter gewissen gleichartigen Bedingungen R_a und O_a sich leicht, R_b mit O_p sich schwerer oder gar nicht zersetzen. Bringen wir dann unter jenen Bedingungen die vier genannten Stoffe zusammen und finden, daß nun die Zersetzung zwischen R_b und O_p erleichtert wird, so werden wir diese ansehen können als induziert durch die zwischen R_a und O_a stattfindende Zersetzung.“

„Meistenteils, namentlich so weit die mir bis jetzt über solche Vorgänge bekannt gewordenen Beobachtungen reichen, spezifiziert sich der bezeichnete allgemeine Fall der induzierten Sauerstoffübertragung dahin, daß entweder O_a mit O_p oder R_a mit R_b identisch ist.“

Es ist mit dieser Ausdrucksweise durchaus auch der heute noch herrschenden Vorstellung Genüge geleistet. So wird, gemäß Luther und Schilows Formulierung, der Induktionsvorgang durch folgende Gleichungen dargestellt:

$$\begin{array}{rcl} A + B & = & + \\ A + C & = & 0 \end{array} \qquad \begin{array}{rcl} A + B & \} & = + \\ A + C & \} & = + \end{array}$$

$A = \text{Aktor}$, $B = \text{Induktor}$, $C = \text{Akzeptor}$ (siehe im folgenden).

Da das $+$ -Zeichen sagen will, daß ein Prozeß sich abspielt, während die 0 bedeutet, daß ein solcher Vorgang in beobachtbarer Zeit nicht stattfindet, so wird durch die obigen Gleichungen ausgedrückt, daß die zwischen den beiden Stoffen A und B verlaufende Reaktion umstande ist, einen an und für sich nur sehr langsam vor sich gehenden Prozeß zwischen A und einem Körper C, bei gemeinsamem Verlauf, zu einem schnellen Ende zu führen.

Demgemäß vermag eine alkalische Pyrogallollösung beim Schütteln mit Luft, gleich wie das Kupfer (loc. cit.), vermöge ihrer eigenen Oxydation die Oxydation des an und für sich beständigen Ammoniaks zu salpetriger Säure zu induzieren¹⁾. Es ist in dieser „gekoppelten Reaktion“²⁾ der Sauerstoff-Aktor, das alkalische Pyrogallol-Induktor und das Ammoniak-Akzeptor. In gleicher Weise können Benzaldehyd und andere Aldehyde durch ihre Oxydation andere Körper in Mitleidenschaft ziehen. So oxydieren sie Ferro- zu Ferricyankalium, blauen Jodkaliumstärke und entfärben Indigosulfosäure durch Oxydation zu Isatosaure; und Ludwig hatte daher schon auf die Bildung einer sauerstoffreichen organischen Verbindung geschlossen³⁾.

Zu der Annahme peroxyartiger Substanzen, welche im Äther usw.

¹⁾ Hoppe-Seyler, Ber. d. chem. Ges. 12 (1879) 1851.

²⁾ Siehe weiter unten. Vgl. auch Rohland, Chem.-Ztg. 28 (1904) 1089.

³⁾ Zitiert nach Jorissen, Zeitschr. f. physik. Chem. 22 (1897) 84.

durch Oxydation entstehen, führen ferner die Versuche von Ditz¹⁾, sowie von Decker²⁾ und Rossolimo³⁾, welche zeigten, daß durch die fraglichen Lösungsmittel Oxydationen induziert werden können⁴⁾. Ditz fand z. B., daß nur der unreine peroxydhaltige Aether die blaue Lösung von Kobaltoxydul in konzentrierter Kalilauge entfärbt, und Rossolimo konstatierte die Bildung von Perjodiden bei der Einwirkung unreinen Aethers auf Koffeinjodalkylat. Reiner Aether besitzt diese Wirkung nicht. Auch Bach⁵⁾ erwähnt die Zerstörung der Peroxydase bei längerem Kontakt mit Aether und macht dafür die in demselben enthaltenen Peroxyde verantwortlich.

Bei der von Mohr⁶⁾ aufgefundenen „Sauerstoffaktivierung“, wo die an und für sich nur äußerst langsam sich oxydierenden Arsenitlösungen von der Oxydation gleichzeitig anwesenden Sulfits „angesteckt“ werden, würde in gleicher Weise das gemeinsame Reagens A, welches Luther und Schilow⁷⁾ den Akteur nennen, durch den Sauerstoff gegeben sein, während das Arsenit den allein durch A nicht merklich angreifbaren Körper C, den Engler⁸⁾ als Akzeptor bezeichnet, und das oxydable Sulfid die Substanz B bedeutet. Letztere hat Kessler Induktor und Traube⁹⁾ Autoxydator genannt.

In dem erwähnten Beispiel kann der Akzeptor ersetzt sein durch andere Substanzen. 1865, zehn Jahre also nach Mohrs Beobachtung, wurden analoge induzierte Reaktionen von Liebig (loc. cit.) und Wicke¹⁰⁾ aufgefunden. Bei ersterem fungierte Manganoxydulsalz, bei letzterem Nickeloxydul als Akzeptor, und bei beiden Oxydulen waren die entsprechenden Peroxyde die Produkte der sekundären Re-

¹⁾ Ditz, Ber. d. chem. Ges. 38 (1905) 1409, und Chem.-Ztg. 29 (1905) 705. Vgl. auch Derselbe, Chem.-Ztg. 25 (1901) 111.

²⁾ Decker, Ber. d. chem. Ges. 36 (1903) 1212; vgl. auch Berthelot, Bull. Soc. Chim. 36, 72.

³⁾ Rossolimo, Ber. d. chem. Ges. 38 (1905) 774.

⁴⁾ Ditz betont, daß das die Oxydationen verursachende Peroxyd keine ursprüngliche dem Aether anhaftende Verunreinigung ist, sondern erst beim Stehen durch einen Oxydationsprozeß aus dem Aether selbst entsteht. Daher sind alle Oxydationen, welche der unreine Aether bewirkt, in letzter Linie mit der Existenz des peroxyderzeugenden Primärvorganges verknüpft. Unterbleibt der primäre Oxydationsvorgang, so fallen damit die sekundären Oxydationen des Aethers fort.

⁵⁾ Bach, Ber. d. chem. Ges. 38 (1905) 1879.

⁶⁾ Mohr, Lehrb. d. chem.-anal. Titrimethode, 1855, S. 271.

⁷⁾ Luther u. Schilow, Zeitschr. f. physik. Chem. 42 (1903) 643.

⁸⁾ Engler, Ber. d. chem. Ges. 33 (1900) 1097.

⁹⁾ Traube, Ebenda 15 (1882) 659.

¹⁰⁾ Wicke, loc. cit. nach Jorissen, Zeitschr. f. physik. Chem. 23 (1897) 667.

aktion. Möglicherweise beruht auf einem induzierten chemischen Prozeß auch die Anwendbarkeit der schwefligen Säure als spezifisches Gegenmittel ¹⁾ bei der natürlichen sowohl als bei der künstlich durch Ferrosalze ²⁾ hervorgerufenen „Casse“ ³⁾ des Rotweins.

Die schädlichen Ferrosalze würden unter dem Einfluß der Schwefligsäureoxydation eine beschleunigte Oxydation zur Ferrstufe erleiden, in welchem Zustand denselben eine Reduktion und Zerstörung des Weinfarbstoffes nicht mehr möglich wäre ⁴⁾

Ähnliche oxydationsvermittelnde Wirkungen wie die schweflige Säure vermögen eine große Reihe anderer Körper auszubühen.

So vermag Eisenoxydul ⁵⁾ bei seiner Autoxydation Sauerstoff auf arsenige Säure zu übertragen.

Ferner wird die arsenige Säure, wie Job ⁶⁾ gefunden hat, auch durch eine alkalische Cerosalzlösung in Arsensäure übergeführt, und zwar ist dieses Beispiel besonders zur Demonstration des Mechanismus der Sauerstoffübertragung geeignet, da sich der Wechsel der Oxydationsstufen durch eine Farbänderung verrät.

Wird der Akzeptor, die arsenige Säure, mit dem Induktor, der alkalischen Cerosalzlösung (durch Schütteln mit Luft), mit dem Akteur, dem Sauerstoff, in Berührung gebracht, so tritt zunächst Cerperoxydbildung ein, die sich durch eine Rotfärbung der Lösung verrät. Schüttelt man weiter, so geht diese Farbe dauernd in das Gelb der Cerialsalzlösung über ⁷⁾. Zugleich mit dieser, unter Sauerstoffabgabe sich vollziehenden Verwandlung des Cerperoxyds in Cerialsalz geht die

¹⁾ Andere reduzierende Substanzen, wie Formaldehyd, sind nach Caze-neuve (siehe unten) wirkungslos.

²⁾ Caze-neuve. Compt. rend. 124 (1897) 106, 781

³⁾ Mit diesem Namen wird eine Weinkrankheit bezeichnet, welche eine Entfärbung des roten Weines bewirkt.

⁴⁾ Mit dieser Deutungswiese würde jedoch die Annahme von Caze-neuve (loc. cit.) nicht übereinstimmen, wonach die natürliche „Casse“ auf einer oxydativen Zerstörung des Weinfarbstoffes beruhen würde. Nach Caze-neuve soll das wirksame Agens ein lösliches Oxydationsferment von der Natur der *Laccase* sein.

⁵⁾ Manchot u. Herzog, Zeitschr. f. anorg. Chem. 27 (1901) 397.

⁶⁾ Job, Compt. rend. 134 (1902) 1052, 136 (1903) 45; Ann. Chim. Phys. [7] 20 (1900) 205; siehe auch die im folgenden zitierten Arbeiten von Engler, sowie ferner Baur, Ber. d. chem. Ges. 37 (1904) 795. Die Resultate von Engler und Baur stimmen nicht überein bezüglich der Menge des aktivierten Sauerstoffs.

⁷⁾ Der Farbenumschlag von Kirschrot zu Hellgelb macht diese Reaktion geeignet zur titrimetrischen Bestimmung des als Peroxyd aktivierten Sauerstoffs in der autoxydierten alkalischen Cerlösung [Engler, Ber. d. chem. Ges. 36 (1903) 2642, 37 (1904) 55].

Oxydation der arsenigen Säure zu Arsensäure vor sich, und die Reaktion erreicht ihr Ende, sobald alles Cerosalz in die Cerstufe übergeführt ist, gerade so, wie dies bei der Verwendung von schwefliger Säure als Induktor festgestellt werden konnte. Nur war es bei der Schwefligsäureinduktion nicht möglich, den Induktionsmechanismus, wie es bei der Verwendung von Cerosalz gelingt, gleichsam auf der Tat zu ertappen durch den Nachweis eines intermediär gebildeten Schwefligsäureperoxyds.

Wie bei der Wirkung der Ferrosalze auf die Chromsäure-Jodwasserstoffsreaktion gelingt es bei dem erwähnten Einfluß der Cerosalze, die enge Beziehung darzutun, welche zwischen der echten, permanenten und der ephemeren, als Induktion bezeichneten Katalyse besteht. Eine bloße Veränderung der Reaktionsbedingungen wie bei der Ferrosalzreaktion genügt hier allerdings nicht, um die Induktion zu einer Katalyse umzugestalten. Wohl aber gelingt dies durch eine Variation des Akzeptors. Verwendet man nämlich an Stelle der arsenigen Säure Glukose, so beobachtet man beim Schütteln mit alkalischer Cerosalzlösung an der Luft ebenfalls zunächst eine Rotfärbung, welche der Peroxydbildung entspricht; statt eines Farbumschlages in Gelb wird jedoch beim Stehenlassen eine Entfärbung der Lösung wahrgenommen, da der Akzeptor Traubenzucker von solcher Art ist, daß er das ursprünglich vorhandene Cerosalz regeneriert, indem er allen von demselben aufgenommenen Sauerstoff bei seiner oxydativen Zerstörung verbraucht. Schüttelt man das Reaktionsgemisch aufs neue, so wiederholt sich der nämliche Vorgang, und durch fortgesetztes Schütteln gelingt es daher mit einer minimalen Menge Cerosalz durch den Mechanismus der ununterbrochenen, abwechselnden Oxydation und Reduktion, beträchtliche Mengen Traubenzucker zu oxydieren.

Bei der Arsenigsäurereaktion dagegen, der eine regenerierende Wirkung auf den Katalysator nicht zukommt, hat weiteres Schütteln keinen Einfluß mehr, sobald alles Cerosalz in Cerisalz übergegangen ist.

Die Glukose vermag auch, wenn sie mit Cerisalz in Berührung gebracht wird, dasselbe zu veranlassen, sich zu Peroxyd zu oxydieren, indem sie das an und für sich nicht weiter oxydable Salz in die Cerstufe überführt, in welcher es leichter durch Sauerstoffanlagerung in das Peroxyd übergeht.

Da die Cerosalze in alkalischer Lösung auf Traubenzucker und arsenige Säure einwirken, so könnte man für den Einfluß des Alkalis

neben anderen Deutungsweisen, wie der katalytischen Beschleunigung einer intramolekularen Umlagerung in eine leichter oxydable Substanz, auch die Möglichkeit ins Auge fassen, daß das Alkali als selbständiger Sauerstoffüberträger eingreift und seine Wirkung addiert zu derjenigen des Cerosalzes oder auch des Indigos, welchem nach Traube¹⁾ und Bourquelot²⁾ die nämliche Fähigkeit zukommt, als echter Katalysator Sauerstoff auf große Quantitäten Traubenzucker zu übertragen. Tatsächlich haben Bendix und Bickel³⁾ in einer Untersuchung über die Glykolyse die Ansicht vertreten, daß das Alkali bei seiner zerstörenden Wirkung auf den Zucker als Sauerstoffüberträger fungiert⁴⁾. Schade⁵⁾ betrachtet gleichfalls die Wirkung des Alkalis als eine katalytische, indem er darauf hinweist, daß die Abnahme der Alkalieszenz während der Zuckerzersetzung sekundärer Natur und durch das Auftreten saurer Spaltungsprodukte bedingt sei. Wie bei der negativen Autokatalyse von der Art der Umwandlung der γ -Oxysäuren in ihre Laktone⁶⁾ würde auch hier ein fortschreitender Verbrauch des Katalysators und damit eine „Selbsthemmung der Katalyse“ stattfinden.

Den Cerosalzen analog wirken die Lanthansalze, so daß hier wahrscheinlich ebenfalls ein labiles Lanthanperoxyd auftritt.

Außer der schon früher genannten Beschleunigung der Reaktion zwischen Jodkali und Wasserstoffperoxyd durch Cerosalze⁷⁾, wobei die wirksame Stufe wiederum durch das Peroxyd gegeben wird, und der Arbeit von Jorissen und Reicher⁸⁾ sind vor allem zwei auf ganz verschiedenen Gebieten liegende, aber in technischer Beziehung miteinander verknüpfte Anwendungen hier zu nennen. Einmal wird die Tatsache, daß ein kräftiges Lichtemissionsvermögen der Auerstrümpfe nur dann erzielt werden kann, wenn das Thoriumoxyd 1—2 % Ceroxyd beigemischt enthält, häufig einer Beeinflussung katalytischer Natur zugeschrieben.

¹⁾ Traube, Ber. d. chem. Ges. 15 (1882) 659.

²⁾ Bourquelot, Bull. Soc. Chim. [3] 17 (1897) 669.

³⁾ Bendix u. Bickel, Zeitschr. f. klin. Medizin 48 (1908) 79.

⁴⁾ Zahlreiche Oxydationen katalytischer Natur, welche der Zucker unter dem Einfluß von alkalischen Metallsalzlösungen erleidet, haben ihren Platz, ihrer großen analytischen Bedeutung entsprechend, im speziellen Teil dieser Arbeit erhalten.

⁵⁾ Schade, Die Bedeutung der Katalyse für die Medizin, Kiel 1907, S. 88.

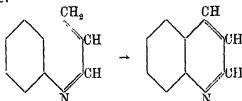
⁶⁾ Loc. cit. voriges Kapitel.

⁷⁾ Baur, Zeitschr. f. anorg. Chem. 30 (1902) 250.

⁸⁾ Jorissen u. Reicher, Ueber den Einfluß von Katalysatoren bei der Oxydation von Oxalsäurelösungen, Zeitschr. f. physik. Chem. 31 (1899) 151.

lytischer Natur von seiten des Cers zugeschrieben, und Killing¹⁾ ist überhaupt der Ansicht, daß der Einfluß der seltenen Erden in einer Beschleunigung des Verbrennungsprozesses durch katalytische Sauerstoffübertragung zu suchen sei²⁾. Haber und Richardt³⁾ haben jedoch demgegenüber geltend gemacht, daß die Verbrennung zu rasch erfolge, als daß durch ihre Beschleunigung die Temperatur wesentlich erhöht werden könnte. Die bei der Glühkörperfabrikation übrigbleibenden Abfallprodukte hat dann Margosches⁴⁾ als Nitrobenzolersatz bei der Skraupschen Chinolinsynthese⁵⁾ in Anwendung gebracht, und zwar gelangten nicht die isolierten Erden einzeln zur Wirkung, sondern das Oxyd-Peroxyd-Sulfatgemisch von Cer, Lanthan, Neodym, Praseodym, Yttrium, Spuren von Thorium usw., wie es aus dem „*Cerum oxalicum technicum*“ erhalten wird.

Man könnte daran denken, daß hier ebenso wie bei den vorhin besprochenen Cerosalzkatalysen eine direkte Oxydation durch Sauerstoffübertragung stattfindet, wie ja auch vom Nitrobenzol im allgemeinen angenommen wird, daß es auf das Akroleinanilin, welches sich unter dem Einfluß von konzentrierter Schwefelsäure aus dem Anilin-Glyzeringemisch gebildet hat, oxydativ unter Schließung des Chinolinrings einwirke:



Da sich die Chinolinbildung jedoch auch ohne Nitrobenzol, obgleich

¹⁾ Killing, Journ. f. Gasbel. 39 (1896) 697, siehe darüber auch Englers vorhin zitierte Arbeiten über die Autoxydation der Cerosalze; ferner Baur, Ber. d. chem. Ges. 36 (1903) 8088, und die diesen Gegenstand betreffenden Angaben in den späteren Kapiteln des allgemeinen Teils, sowie in H. W. Fischers Abhandlung über den Aueistrumpf, Band 11, 1906, der Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge.

²⁾ Killing, Journ. f. Gasbel. 42 (1899) 293, hat im Einklang mit seiner Ansicht auch vorgewärmte Fäden aus Thioxyd im Gasstrom zu so lebhaftem Glühen bringen können, daß Gaszündung eintrat.

³⁾ Haber u. Richardt, Zeitschr. f. anorg. Chem. 38 (1903) 1.

⁴⁾ Margosches, Einiges über die Skraupsche Chinolinsynthese und ihre Durchführung unter Verwendung von Oxyden bzw. Salzen der seltenen Erden, Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 70 (1904) 129. Die einschlägige Patentliteratur siehe ebenda.

⁵⁾ Skraup, Monatsb. f. Chem. 11 (1880) 317, 2 (1881) 141.

weit schwieriger, vollzieht, so ist die Annahme berechtigt, daß die Schwefelsäure die oxydierende Substanz des Prozesses sei¹⁾, und die seltenen Erden, die Kupfer-, Eisen- und sonstigen Metallsalze²⁾, sowie die Arsensäure³⁾ und möglicherweise auch das Nitrobenzol würden lediglich als Beschleuniger der Schwefelsäureoxydation fungieren, gerade so, wie dies mit Ausnahme des Nitrobenzols bei der Kjeldahlschen Stickstoffbestimmung und der Naphthalinooxydation⁴⁾ der Fall ist⁵⁾. Endlich sind mit seltenen Erden getränkte Gewebe auch in der Gasanalyse zur Anwendung gekommen⁶⁾.

Kehren wir nach der Besprechung anderer durch Cer bewirkter Katalysen nun wieder zu der Oxydation der arsenigen Säure zurück.

Dieselbe wird, wie Binz und Laar⁷⁾ gezeigt haben, auch im Organismus zu Arsensäure oxydiert. Es scheint aber, daß es sich hier nicht um eine induzierte Reaktion, sondern um eine echte Katalyse handelt, da aller Wahrscheinlichkeit nach ein im Harn aufgefundenes Ferment diese Wirkung ausübt, die derjenigen des Platins auf arsenige Säure völlig analog ist⁸⁾.

Es ist die arsenige Säure nur eine der zahlreichen, an und für sich nur bei höherer Temperatur oxydierbaren Substanzen, welche im Organismus einer glatten Verbrennung schon bei Körpertemperatur anheimfallen.

Schon Wöhler⁹⁾ beobachtete, daß pflanzensaure Alkalien im tierischen Organismus in kohlensaure Alkalien umgewandelt und in dieser Form im Harn ausgeschieden werden, und dieselbe Umwandlung konstatierte Frémy¹⁰⁾ bei zitronensauren, äpfelsauren und wein-

¹⁾ Siehe Margosches, loc. cit.; ebenda zitiert Königs, Ber. d. chem. Ges. 18 (1880) 911; Laubenheimer, Lehrbuch der organischen Chemie, 1894.

²⁾ Margosches, loc. cit.; ebenda zitiert Schultz, Die Chemie des Steinkohlenteers, 1900, I. Teil, S. 118.

³⁾ Als Nitrobenzolerersatz verwendete Knüppel die Arsensäure [Ber. d. chem. Ges. 29 (1896) 703; D.R.P. Nr. 87334].

⁴⁾ Bredig u. Brown, siehe Margosches, loc. cit.

⁵⁾ Die Vergrößerung der Ausbeute, welche Margosches bei Zusatz von Metallsalz zum Anilin-Glycerin-Nitrobenzol-Schwefelsäuregemisch feststellte, ist wieder dem Umstand zuzuschreiben, daß die Schwefelsäureoxydation nach mehreren Richtungen verläuft. Nur die zur Chinolinbildung führende Reaktion erfährt jedoch die katalytische Beschleunigung und erhält dadurch das Uebergewicht.

⁶⁾ Mason u. Wilson, Proc. Soc. Chem. London 21 (1905) 296.

⁷⁾ Binz u. Laar, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmacol. 51 (1898) 179.

⁸⁾ Loc. cit. S. 288, Fußnote 3.

⁹⁾ Wöhler, Tiedemanns Zeitschr. 1 (1824) 125, 290.

¹⁰⁾ Frémy, Brief desselben an Pelouze, Ueber die Umwandlung des Man-

steinsäuren Salzen, wenn dieselben in Berührung mit tierischer Schleimhaut gebracht werden. Auch zeigte er, daß Mannit, Dextrin und Malzucker bei 40° durch diese Membranen in Milchsäure übergeführt werden.

Der scharfsinnige Traube¹⁾ äußert sich über die Oxydationsbegünstigung des Organismus folgendermaßen:

„Das erwachsene Tier, das an Gewicht weder zu- noch abnimmt, spielt die Rolle eines katalytischen Klopfers, der, ohne in seiner Zusammensetzung wesentliche Veränderungen zu erleiden, die fast vollständige Verbrennung enormer Mengen aufgenommener Nahrung durch den Sauerstoff der Atmosphäre schon bei niederen Wärmegraden vermittelt. Aber nicht bloß die Tierorganismen vermögen den Sauerstoff zu aktivieren, dieselbe Eigenschaft kommt, obgleich in erheblich geringeren Grade, auch den Pflanzen, überhaupt allen Organismen bis zu den Bakterien und Schimmelarten herab, zu. Es gibt keinen Organismus, der gegen Sauerstoffgas indifferent ist, der nicht, mit dem Gas in Berührung, dasselbe aufnimmt und wenigstens teilweise in Kohlensäure verwandelt. Auf dieser Fähigkeit, den Sauerstoff zu aktivieren, beruht der chemische Prozeß der Respiration, an welchen das Zustandekommen der wesentlichsten Lebenserscheinungen geknüpft ist.“

Wirklich liegt schon in der, natürlich von der „Oxydationswirkung“ zu trennenden, abwechselnden Aufnahme und Abgabe von Sauerstoff, welche das Hämoglobin der roten Blutkörperchen erleidet, während deren Wanderung von der Lunge zu den Geweben und von diesen zur Lunge zurück, eine Ueberträgerwirkung von seltener Durchsichtigkeit vor, und nach den Anschauungen von Engler und seinen Mitarbeitern²⁾, die als „aktivierten Sauerstoff“ chemisch, per-

oxydartig $\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{O} \end{array}$ gebundenen, aber leicht abspaltbaren Sauerstoff verstehen,

mußte man erwarten, daß die Blutkörperchen den Geweben bereits aktivierten Sauerstoff darbieten. Innerhalb wird eine solche sauerstoffaktivierende Funktion des Blutfarbstoffs durch den Umstand, daß die Blutkörperchen den Aktor, den Sauerstoff, herbeischaffen, in den Hintergrund gedrängt, und man rechnet daher im allgemeinen nicht mit dieser Ursache³⁾, wenn man von Sauerstoffaktivierung im Organismus spricht, obschon gerade durch die potenzierte Wirkung einer

nits, Milchsuckers und Dextrins in Milchsäure, Compt. rend. 9 (1889) 165, Journ. f. prakt. Chem. 17 (1889) 487, 18 (1889) 124, vgl. ferner Bontron-Charlaud u. Fremy, Compt. rend. 12 (1841) 728; Fiemy, Ebenda 82 (1876) 1288; Berthelot, Ebenda 83 (1876) 8, Pasteur, Ebenda 82 (1876) 1078, 1285

¹⁾ Traube, Ber. d. chem. Ges. 15 (1882) 659.

²⁾ Loc. cit.

³⁾ Bredig, Anorganische Fermente S. 87, schließt sogar eine Primäktivierung des Sauerstoffs von seiten der Blutkörperchen ausdrücklich aus

Doppelaktivierung die enorme Oxydationskraft der Gewebe zustande kommen könnte.

Traubes Ansichten¹⁾ über den Vorgang der Sauerstoffaktivierung im Organismus sind grundlegend für die modernen geworden. Nach ihm sind es bestimmte, in jeder Zelle enthaltene Substanzen, welche er „Oxydationsfermente“²⁾ nennt, die durch den Mechanismus der abwechselnden Oxydation und Reduktion³⁾ den Sauerstoff auf schwerverbrennliche Körper übertragen⁴⁾.

Das Protoplasma selbst erscheint Traube⁵⁾ als ein solches „Ferment“⁶⁾, und er macht dasselbe bei den Pflanzenzellen z. B. für die alkoholische Gärung des Zuckers verantwortlich, eine Ansicht, die unter anderem⁷⁾ in den schönen Untersuchungen von Stoklasa⁸⁾ in moderner Form wiedererwacht ist.

¹⁾ Gegen Traubes Ansicht haben sich ausgesprochen: Pfeffer, *Physiologie* 1 (1880) 374, 1. Aufl.; Beiträge zur Kenntnis der Oxydationsvorgänge in lebenden Zellen, 1889; *Beitr. d. bot. Ges.* 7 (1889) 82; *Untersuchungen des bot. Inst. Tübingen* 1 (1885) 678; Pflüger, *Hermanns Handbuch d. Physiol.* 4 (1882) 93, Loew, *Ber. d. chem. Ges.* 22 (1889) 146; Bokorny, *Ebenda* 21 (1888) 1100, 1848. Dafür sprechen sich aus: Reinke, *Bot.-Ztg.* 97 (1888) 65, 89; Wurster, *Ber. d. chem. Ges.* 20 (1887) 256, 2984.

²⁾ Traube, *Die chemische Theorie der Fermentwirkungen und der Chemosmus der Respiration*, 1878; *Ges. Abhandl.* 1878, S. 384, *Virchows Archiv* 21 (1861) 398; *Beitr. d. chem. Ges.* 10 (1877) 1985, 15 (1882) 659. Als ein solches Oxydationsferment sah Traube z. B. die kontraktile Substanz der Muskeln an.

³⁾ Die Erklärung der „scheinbar katalytischen Wirkung“ durch abwechselnde Oxydation und Reduktion hat auch Traube als seine Erfindung betrachtet und dieselbe unter anderem auf das Verhalten von ammoniakalischen Lösungen von Kupfersalzen, sowie Indigkarmen auf Traubenzucker angewandt, wo sich die Uebersättigung an der mit dem Wechsel der Oxydationsstufe verbundenen Farbenveränderung der katalysierenden Substanz demonstrieren läßt.

⁴⁾ Man vergleiche damit z. B. den Ausspruch Oppenheims, *Die Fermente und ihre Wirkungen*, 1903, 2. Aufl., S. 346: „Nach Untersuchungen, die zum großen Teil in die letzten Jahre fallen, aber doch im wesentlichen auf den klassischen Arbeiten Schönbeins beruhen, spielen sauerstoffübertragende oxydative Fermente, Oxydasen, eine große Rolle in der Natur. Sie scheinen, ähnlich wie die hydrolytischen Fermente, eine wichtige Funktion im Stoffwechsel der Lebewesen zu erfüllen.“

⁵⁾ Traube, *Ber. d. chem. Ges.* 7 (1878) 872.

⁶⁾ Von Abeles, Beyerinck u. a. [zitiert nach Czapek, *Biochemie der Pflanzen* 1 (1905) 66] wurde auch die Zymase als „Protoplasma“ angesehen, eine Anschauung, mit der die Bezeichnung der Enzyme als „Protoplasmasplitter“ verwandt ist.

⁷⁾ Die intracelluläre Alkoholbildung ist ferner der Gegenstand folgender Arbeiten, welche Traubes Beobachtung einer derartigen Alkoholbildung bei

Trauben Anschauungen über die intrazelluläre Sauerstoffübertragung klingen stark an diejenigen Schönbeins an¹⁾, welcher sich vorstellte, daß zum Zustandekommen der „*verbrennenden Gärungen*“ (Verwesungen) erregter Sauerstoff, wie er durch Kontakt des gewöhnlichen Sauerstoffs mit Terpentinöl und Pilzsäften z. B. entstehe²⁾, notwendig sei. Der erregte Sauerstoff sollte von der erregenden Substanz an oxydable Körper abgegeben werden; diese aber würde in ununterbrochener Absorption aus der Luft das jeweilige Manco an gewöhnlichem Sauerstoff wieder decken und denselben zu erregtem Sauerstoff verarbeiten.

Im Sinne der modernen Anschauungen über die Sauerstoffakti-

Weintrauben unter Luftabschluß bestätigen: Berthelot, Compt. rend. 128 (1899) 1867; Béchamp u. Dujardin, Ebenda 101 (1885) 70; Bernard Lechatier, Bellamy u. Gayon, Ebenda 84 (1877) 1035, 1036; Bert u. Regnard, Compt. rend. Soc. Biol. 37 (1885) 462; Brefeld, Landwirtsch. Jahrbuch 5 (1876) 327, vgl. ferner Derselbe, Neues Repert. f. Pharm. 24, 427; de Lucca, Ann. Soc. nat. Bot. 6 (1878) 286, Muntz, Compt. rend. 86 (1878) 49, Ann. Chim. Phys. [5] 13 (1878) 543; vgl. auch Derselbe, Compt. rend. 81 (1875) 1250, Dinglea polyt. Journ. 210 (1873) 463; Ann. Chim. Phys. 5 (1875) Juli; Takahashi, Bull. Coll. Agricul. Tokyo 5 (1903) Nr. 2, 243; Mazé, Compt. rend. 128 (1899) 1608; Chem. Zentralbl. 1902 II, 459; Original im Ann. Inst. Pasteur 16 (1902) 493; Godlewski u. Polszenius, Extrait du Bull. de l'acad. de sc. de Cracovie, April 1901, März 1904, Anz. Akad. Krakau, Juli 1897, Nabokuch, Ber. d. bot. Ges. 19 (1901) 222, 21 (1903) 467. Vor Traube hatten schon Lechatier u. Bellamy, Compt. rend. 69 (1869) 866, 466, 75 (1872) 1204, 79 (1874) 949, 1006, sowie Pasteur, Ebenda 75 (1872) 1056; Ber. d. chem. Ges. 3 (1872) 880, und Etudes sur la bière 1876, S. 261, in Phanerogamen bei Sauerstoffabschluß Alkoholbildung beobachtet, und Pasteur hatte auf die Analogie mit der Hefegärung hingewiesen. Ja die ersten Spuren lassen sich sogar bis in das 18. Jahrhundert hinein verfolgen: Rollo, Ann. Chim. Phys. [1] 25 (1798) 42; de Saussure, Rech. chim. (1804) 201; siehe auch de Saussures Arbeit über die Weingärung, Bibliothèque universelle de Genève [Nouv. ser.] 32 (1841) 180; Bérard, Ann. Chim. Phys. [2] 16 (1821) 174; Dobeiner, Ann. d. Physik [1] 72 (1822) 480.

¹⁾ Stoklasa, Zentralbl. f. Physiol. 17 (1903) 465; Bot. Ber. 22 (1904) 490; Stoklasa, Jelinek u. Vitek, Beitr. z. chem. Physiol. 3 (1902) 460; Zentralbl. f. Physiol. 16 (1902) 652; Stoklasa u. Cerny, Zentralbl. f. Bakteriell. [2] 13 (1904) 86; Ber. d. chem. Ges. 36 (1903) 622, 4058, Borrino, Zentralbl. f. Physiol. 17 (1903) 305; Landsberg, Zeitschr. f. physiol. Chem. 41 (1904) 505; siehe ferner auch über Stoklasa und Mitarbeiter die Literatur im vorigen Kapitel S. 202.

²⁾ Siehe z. B. Karl Ludwig, Lehrb. d. Physiol., 2. Aufl. 1 (1852—56) 49, Hüfner, Untersuchungen über ungeformte Fermente und ihre Wirkungen, Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 11 (1875) 43.

³⁾ Schönbein, Ann. d. Physik [2] 67 (1846) 97, 293, 75 (1848) 351, 357; Verhandl. d. naturforsch. Ges., Basel 1856, S. 339; Journ. f. prakt. Chem. 105 (1868) 198; Zeitschr. f. Biol. 4 (1868) 867; siehe auch de Candolle, Physiologie, 1885.

vierung würde nun die stark oxydierende Wirkung von Terpentinöl, welches mit Sauerstoff in Berührung gestanden hat¹⁾, auf die Bildung eines Peroxyds zurückzuführen sein²⁾, und in derselben Weise ist naturgemäß die Sauerstoffaktivierung im Organismus mit einer solchen Peroxydbildung in Verbindung gebracht worden. In welcher Weise dieselbe jedoch vor sich geht, wie die verschiedenartigen „Oxydationsfermente“ dabei im einzelnen beteiligt sind, ist heute noch keineswegs abgeklärt, so viel auch darüber diskutiert wird.

Da der Nachweis der verschiedenen, mit der Oxydation in Zusammenhang stehenden Fermente und die quantitative Bestimmung derselben zu den gewöhnlichen analytischen Arbeiten auf milchwirtschaftlichen Versuchsstationen gehört, und da auch die physiologisch-chemische Analyse des Serums mehr und mehr einem Zweig der Wissenschaft ihre Aufmerksamkeit schenkt, der Aufschlüsse von größter Tragweite für Pathologie und Therapie zu geben verspricht, so kann ein möglichst kurz gehaltener Abriss³⁾ der wesentlichen Etappen auf diesem Gebiete hier nicht umgangen werden.

Jaquet⁴⁾ hat zuerst Traubes hypothetisches „Oxydationsferment“ aus den Geweben „isoliert“, indem es ihm gelang, die wirksame Substanz⁵⁾ durch Alkohol aus den zellfreien Organextrakten⁶⁾, welche die fermentativen Eigenschaften der Organe selbst besitzen⁷⁾, auszufällen, und die weitere Untersuchung der löslichen Oxydasen ist

¹⁾ Engler u. Weißberg, Ber. d. chem. Ges. 31 (1899) 3046.

²⁾ Engler konnte mit Hilfe von Indigoschwefelsäure, der etwas Essigsäure als Katalysator beigegeben wurde, nachweisen, daß beim Terpentin Peroxydbildung stattfindet. Das Terpentinöl behält ein Sauerstoffatom, während das andere die Indigoschwefelsäure oxydiert.

³⁾ Da ein Band dieser Sammlung den Fermenten reserviert ist, so ist im folgenden nur eine kleine Skizze des komplizierten Gebietes der Oxydasen gegeben worden, welche zum Verständnis der im *speziellen Teil* dieser Arbeit besprochenen Untersuchungsmethoden notwendig ist.

⁴⁾ Jaquet, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. 29 (1892) 886; Compt. rend. Soc. Biol. [9] 4 (1892) 65.

⁵⁾ Dieselbe kann jedoch nicht etwa als reines Ferment betrachtet werden, denn Bunge's Ausspruch (Lehrb. d. physiol. Chem., 4. Aufl., 1898, S. 171): „Die Fermente hat wahrscheinlich noch niemand gesehen,“ trifft sicherlich das Richtige. Nach Arthus, Zentralbl. f. Physiol. 10 (1896) 225, sollen sogar die Enzyme überhaupt keine Stoffe, sondern nur „Eigenschaften“ sein.

⁶⁾ Es ist dies dieselbe Methode, die schon Payen und Persoz (loc. cit. Historischer Teil S. 16) bei der Diastase anwandten.

⁷⁾ Die Wirksamkeit wässriger Organextrakte zeigte Spitzer an der Oxydation, welche Traubenzucker unter deren Einfluß erleidet.

an die Namen von Salkowski¹⁾, Jacoby²⁾, Abelous und Biarnès³⁾, Röhmann und Spitzel⁴⁾, Medwedew⁵⁾, Slowt-zoff⁶⁾, Bach und Chodat⁷⁾ u. a.⁸⁾ geknüpft.

Außer den übrigen Merkmalen der Fermente weisen viele Oxy-dasen den Charakter der Spezifität auf, und je nach dem Substrat, dessen Oxydation sie zu beschleunigen vermögen, hält man verschiedene Gruppen auseinander.

Die Alkoholasen beschleunigen die Aldehyd- oder Säure-bildung aus Alkoholen⁹⁾ (*Micoderma aceti*), die Aldehydasen wirken nur auf Aldehyde, Benzaldehyd, Sahzaldehyd, Formaldehyd, Zucker, unter Bildung der betreffenden Säure¹⁰⁾.

Die Globulinoxydasen dagegen besitzen keinen Einfluß auf die soeben genannten Körper, wohl aber sind sie imstande, Guan-jak-tinktur zu bläuen¹¹⁾, und die Globulinoxydasen sind es auch, die, wie es scheint, einen nicht unwesentlichen Teil der Verteidigungsmittel des Organismus gegenüber Bakterientoxinen ausmachen; denn, wie Nadina Sieber¹²⁾ fand, wird Tetanus- und Diphtherietoxin durch jene oxydierenden Enzyme entgiftet.

¹⁾ Salkowski, *Vichows Archiv* 147 (1897) 1; *Zeitschr. f. physiol. Chem.* 7 (1882/83) 93, 114, 161, *Zentralbl. med. Wissens.* 82 (1894) 913.

²⁾ Jacoby, *Ergebnisse d. Physiol.* 1 (1902) 233; *Zeitschr. f. physiol. Chem.* 30 (1900) 135, 33 (1901) 128, *Vichows Archiv* 157 (1899) 235

³⁾ Abelous u. Biarnès, *Soc. Biol.* 48 (1896) 94, 262; *Arch. de Physiol.* (1895) 239.

⁴⁾ Röhmann u. Spitzel, *Ber. d. chem. Ges.* 28 (1895) 567; Spitzel, *Fortschritte d. Med.* 16 (1898) 451; *Pflügers Archiv* 60 (1895), 303, 67 (1896) 615; siehe Medwedew, *Ebenda* 74 (1899) 193 Spitzel, *Ebenda* 76 (1899) 192.

⁵⁾ Medwedew, *Pflügers Archiv* 65 (1896) 249, 74 (1899) 193, 81 (1900) 540, 103 (1904) 403.

⁶⁾ Slowt-zoff, *Zeitschr. f. physiol. Chem.* 31 (1900) 227

⁷⁾ Bach u. Chodat, *Ber. d. chem. Ges.* 36 (1903) 1756, 1813, 37 (1904) 42

⁸⁾ Siehe auch die Arbeiten von Lillie, *Zentralbl. f. Physiol.* 16 (1902) 513, Loeb, *Archiv für Entwicklungsmechanik* 8 (1899) 689, sowie Dietrich u. Liebermeister, *Zentralbl. f. Bakteriologie* 32 (1903) 858.

⁹⁾ Siehe unter anderem: Ueber die Fermente, welche die Oxydation des Propylglykols beschleunigen, Kling, *Bull. Soc. Chim. Paris* 23 (1900) 125; *Compt. rend.* 129 (1899) 1252

¹⁰⁾ Die Aldehydasen bewirken z. B. auch die von Nadina Sieber und Smirnow, *Monatsh. f. Chem.* 8 (1887) 88, beobachtete Oxydation des Ortho-, Meta- und Paranitrobenzaldehyds zu den betreffenden Säuren im Tierkörper.

¹¹⁾ Abelous u. Biarnès, *Soc. Biol.* 48 (1896) 94, 262; *Arch. de Physiol.* 1895) 239; siehe auch Abelous u. Uloy, *Compt. rend.* 138 (1904) 392, 1619.

¹²⁾ Nadina Sieber, *Zeitschr. f. physiol. Chem.* 32 (1901) 578.

Analoge Oxydasen spielen ferner bei der Zuckeroxydation eine Rolle¹⁾. Ebenso gehören wahrscheinlich hierher ein von Tolomei²⁾ als Olease bezeichnetes Enzym aus gärenden Oliven, welches das Olivenfett in Kohlensäure, Oelsäure, Sebacinsäure, Essigsäure und noch andere Fettsäuren spalten soll, die Oenoxydase des Weins³⁾, die auf den Weinfarbstoff und die Bukettstoffe einwirkt, die sog. Aminoxydasen, welche zwar Guajak nicht bläuen, wohl aber mit salzsaurem Tetramethyl-p-Phenylendiamin eine violette Färbung geben⁴⁾.

Außerdem sind zu nennen die Oxydasen, welche auf Gerbsäure, Tannin oder Polyphenole einwirken, so die Oxydase, welche die Farbe des schwarzen Tees bedingt⁵⁾, die Oxydase der Früchte von Diospyros Kaki⁶⁾, die Oxydase, die Lépinos⁷⁾ in Aconitum- und Belladonnawurzeln aufgefunden hat, sowie die im Kapitel: Katalytische Wechselwirkungen genannten Oxydasen.

Zum Unterschied von zwei anderen, gleich zu besprechenden „Oxydationsfermenten“ hat man die in den Flüssigkeiten des Tierorganismus gefundenen enzymatischen Substanzen, welche Sauerstoff auf oxydable Stoffe übertragen und die Guajak tinktur ohne Zusatz von Wasserstoffperoxyd bläuen, als Oxygenasen⁸⁾ bezeichnet⁹⁾. Nach

¹⁾ Dieselbe, Ebenda 39 (1908) 484.

²⁾ Tolomei, Chem. Zentralbl. 1896 I, 879

³⁾ Tolomei, Just. bot. Jahresber. 1 (1896) 266; Bouffard, Compt. rend. 124 (1897) 706, Kochs Jahresber. d. Chem., 1898, S. 302; Cazeneuve, Compt. rend. 124 (1897) 406, 781, Laborde, Ebenda 126 (1898) 596

⁴⁾ Meist gehen Guajakbläuung, p-Phenylendiamin und Indophenolprobe einander parallel, Aso, Bull. Agricult. Coll. Tokyo 5 (1902) 207; siehe die „*Spei-mase*“ aus Gerstenmalz, die Oxydasen aus Bierhefe und aus Ustilago, Größ, Zentralbl. f. Bakteriöl. [2] 9 (1902) 448, Wochenschr. f. Brauerei 18 (1899) Nr. 24, 40; Bot. Zentralbl. 85 (1901) 8; Ber. d. bot. Ges. 20 (1902) 212.

⁵⁾ Aso u. Pozzi-Escott, Revue gen. Chim. pure et appl. 5 (1902) 419; Waghel, Chem.-Ztg. 27 (1903) 280.

⁶⁾ Aso, Bot. Mag. Tokyo 14 (1900) 179, 285; Sawamura, Bull. Agricult. Tokyo 5 (1902) 237.

⁷⁾ Lépinos, Journ. Pharm. Chim. [6] 9 (1899) 49

⁸⁾ Nach der alten, nicht zweckmäßigen Bezeichnung von Größ, Ber. d. bot. Ges. 16 (1896) 129, wären dies die α -Oxydasen. Denselben hat Größ die β -Oxydasen, welche Wasserstoffperoxyd zur Guajakbläuung brauchen, und die γ -Oxydasen gegenübergestellt

⁹⁾ Nach Bach u. Chodat, Ber. d. chem. Ges. 35 (1902) 1275, 36 (1903) 600, 1757, 37 (1904) 86, 1842, 2484; Bach, Ebenda 37 (1904) 8785, 39 (1906) 2126, 40 (1907) 3185; Chodat, Ebenda 39 (1906) 2506; Journ. Suisse de Chim. et Pharm. (1905) Nr. 46 u. 48; Chodat u. Bach, Biochem. Zentralbl. (1908) werden die „*Oxygenasen*“, die molekularen Sauerstoff unter Peroxydbildung

Portier¹⁾ sollen dieselben den Leukozyten entstammen, während Abelous und Biarnès²⁾ eine Beziehung zum Fibrin annehmen.

aufnehmen, durch Peroxydasen aktiviert, so daß sie schwer verbrennliche Körper zu oxydieren vermögen, während die Peroxydasen [Loew, Ber. d. chem. Ges. 35 (1902) 2487; Katalase 48, 798; Rep. Agricult. Depart. Washington, 1901; Zeitschr. f. Biol. 43 (1902) 256; Zentralbl. f. Bakteriöl. [2] 10 (1903) 177; vgl. ferner Pozzi-Escot, Bull. Soc. Chim. 27 (1902) 284] die Peroxyde wieder zerstören sollen. Ob eine solche allgemeine Zerstörbarkeit von Peroxyden durch Katalasen den Tatsachen entspricht, erscheint jedoch fraglich, da Bach u. Chodat, Ber. d. chem. Ges. 36 (1903) 1756, gefunden haben, daß die Katalase aus *Sterigmatocystis nigra* das Äthylhydroperoxyd C_2H_5-O-OH nicht zersetzt. Ueberhaupt ist dieses ganze Gebiet vorläufig noch das reinste Labyrinth, und welche von den verschiedenartigen Vorstellungen, die sich vor einem auftun, schließlich zu einem Ausweg führen wird, ist noch nicht abzusehen.

Der Ansicht von Bach und Chodat stehen eine Reihe anderer gegenüber, die alle ihr „daß“ und ihr „dafür“ haben. Nach Czapek, Biochemie der Pflanzen, Jena 1905, 2, 475, wäre es z. B. auch möglich, „daß Oxygenase und Peroxydase miteinander im Verhältnisse von Enzym und Zymoeccitator oder Enzym und Kinasen stehen“.

Giul, Ber. d. bot. Ges. 21 (1903) 356; Zeitschr. f. ges. Brauwesen 27 (1904) 686, wiederum betrachtet die wasserstoffperoxydaktivierende Peroxydase als „Reversionsenzym“ der Oxydasen. Dann wäre es aber wohl einfacher, entweder das eine oder das andere Enzym anzunehmen, dessen jeweilige Funktion durch die gerade vorhandenen Konzentrationsverhältnisse des Mediums bestimmt wird, so wie meiner Ansicht nach jedes Enzym zu seinem eigenen Antienzym, und analog jedes Toxin zu seinem eigenen Antitoxin wird, wenn die Reaktion praktisch umkehrbar ist, welche der fermentartige Körper beschleunigt, und wenn die Bedingungen für eine Anhäufung der Endprodukte in einer Zellpartie usw. gegeben sind, welche Voraussetzungen unter physiologischen Verhältnissen sehr oft erfüllt sein durften (Man braucht nur an den Wiederaufbau der Fette, z. B. aus ihren Spaltungsprodukten nach der Resorption, zu denken, sowie an die Glykogenbildung aus dem Zucker der Nahrung und die Rückverwandlung des Glykogens, je nach dem Zuckerbedarf des Organismus.) Wenn ein Ferment hier beteiligt ist, so kann wohl nicht daran gezweifelt werden, daß es die durch die jeweiligen Konzentrationsverhältnisse nach dem Massenwirkungsgesetz gezielte Reaktion ist, welche dasselbe zwingt, in der Richtung des Glykogenaufbaues oder dessen Abbaues beschleunigend zu wirken. Damit ist noch nicht gesagt, daß nun jedes Toxin nur in der angegebenen Weise inaktiviert werde. Abgesehen von dem zerstörenden Einfluß von seiten der Globulinoxydasen (loc. cit.) können häufig auch sekundär echte chemische Bindungen zwischen dem Toxin und den Endprodukten der die Toxizität bedingenden Reaktion im Organismus zustande kommen, Bindungen, wie sie Tammann (loc. cit.) für seine „falschen Gleichgewichte“ angenommen hat und wie sie schon Boutron-Charlard und Frémy (loc. cit.) voraussetzten, als sie sagten: „Wir zeigen, daß es der Kälsestoff ist, der den Milchzucker in Milchsäure verwandelt, daß seine Einwirkung aufhört durch die Verbindung, die er mit der gebildeten Säure eingeht, und daß man ihn in den Stand setzen kann, aufs neue auf den Milchzucker einzuwirken, wenn

Hierfür spricht, daß das eben genannte zuckerzerstörende Enzym von Nadina Sieber ein aus Blutfibrin (oder Milz) gewonnener, eisen- oder -manganhaltiger Eiweißkörper war^{1a}).

man mit Natrumbikarbonat die Milchsture sättigt, mit der er sich verbunden hatte;“ und ein Versuch, mit diesen Vorstellungen z. B. auch bei den Verhältnissen der Agglutination auszukommen, wäre sicherlich nicht aussichtslos. Obschon ich meine Anschauungen völlig unabhängig entwickelte, möchte ich doch nicht verschweigen, daß mich Herr Professor Bredig, indem er mir für diese Idee seine volle Anerkennung ausdrückt, zugleich auf eine mögliche Priorität von Sackur oder Danneel (Zeitschr. f. Elektrochem. oder Jahrb. f. Elektrochemie) aufmerksam gemacht hat, was ich bisher noch nicht geprüft habe.

Ob nun, um zu der Beziehung zwischen Oxygenase und Peroxydase zurückzukehren, gerade dort eine solche reversible Reaktion vorliegt, kann vorläufig nicht entschieden werden. Mit den erwähnten Hypothesen sind durchaus noch nicht alle Theorien auf diesem Gebiete erschöpft. Nasse, Chem. Zentralbl. 1892 I, 178, Zeitschr. f. physik. Chem. [Ref.] 19 (1896) 189, nimmt eine primäre Wasseroxydation an und eine Hydroxylierung der oxydablen Substanzen, da er [Nasse u. Framm, Pfügers Archiv 63 (1896) 208] auch ohne Sauerstoff Guajakbläuung durch oxydasehaltige Gewebe wahrnahm, was Porodko [Beihfte bot. Zentralbl. 16 (1904) 1] jedoch auf den in der Flüssigkeit gelösten Sauerstoff zurückführen will.

Läßt man die verschiedenen Hypothesen, die zur Erklärung der Oxydationswirkung lebenden Gewebes herangezogen sind, noch einmal Revue passieren, so kann man sich des Eindrucks nicht erwehren, daß man trotz aller Oxydasen und Peroxydasen in der Erkenntnis des Wesens jener Oxydationen nicht viel weiter gekommen ist, als man vor bald 30 Jahren war. Damals haben Nencki und Sieber, Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 26 (1882) 1, in einfacher Uebertragung der Hoppe-Seylerschen Anschauung über Antoxydation [loc. cit., siehe auch Hoppe-Seylers Arbeit über Gärungen (Antwort an Traube), Ber. d. chem. Ges. 10 (1877) 789] die Sauerstoffaktivierung im Organismus dadurch erklärt, daß sie den lebenden Eiweißmolekülen eine leicht oxydable Natur zuschrieben. Bei ihrer Oxydation sollten dieselben dann die Sauerstoffmoleküle in atomistischen Sauerstoff zerlegen.

Den veränderten Ansichten über die Autoxydation und Sauerstoffaktivierung Rechnung tragend, setzt das moderne Pendant dieser fermentlosen Oxydation die Hypothese von Kastle und Loevenhart, Amer. Chem. Journ. 26 (1901) 539, voraus, daß die oxydierenden „Enzyme“ nichts weiter als organische Peroxyde seien, während Bach (loc. cit.) diese Annahme bezüglich der Oxygenasen teilt, aber zugleich eine Aktivierung durch Peroxydasen annimmt. Loew endlich [loc. cit. und Ber. d. chem. Ges. 35 (1902) 2487] bestreitet überhaupt das Vorkommen irgendwelcher Peroxyde (auch Wasserstoffperoxyd) im lebenden Gewebe, indem er auf deren Giftigkeit hinweist, ein Einwand, den Bach und Chodat (loc. cit.) durch den Nachweis zu entkräften suchen, daß diese Substanzen durchaus nicht so giftig seien, wie gemeinlich angenommen wird. Auch helfen sich diese Forscher mit der Annahme, daß die oxydierende Wirkung des Peroxyds bei Gegenwart der Peroxydasen in weniger giftempfindlichen Zellpartien vor sich gehe, während in den giftempfindlichen Teilen das Peroxyd durch die Peroxydasen zersetzt werde.

Den Oxygenasen gegenüber stehen die beiden auffälligsten „oxydativen“ Enzyme, die Katalase und die Peroxydase^{1b)} (Anäroxy-

Nach Loewys Anschauung (Kochs Jahresber. f. Gärung-org., 1899, S. 288) sollen überhaupt nur für die schwer oxydablen Benzolderivate „Oxydasen“ herangezogen werden, während die aliphatischen Körper vom Protoplasma direkt oxydiert würden. Was mit dieser künstlichen Scheidung gewonnen sein soll, ist jedoch nicht einzusehen, selbst wenn dieselbe rein chemisch ihre Berechtigung hätte. Auch wird man vom physiologischen Standpunkt aus kaum eine Stütze für diese Ansicht erbringen können, die von Nencki und Nadinu Sieber, Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 26 (1882) 1, 41, aufgefundene Tatsache, daß bei Leukämischen das Vermögen, Benzol zu Phenol zu oxydieren, stark herabgesetzt ist, läßt sich jedenfalls nicht zugunsten der genannten Anschauung verwerten. Zudem verlangt das gewöhnliche Maß für die Oxydationsfähigkeit einer Substanz im Organismus so vollständig, daß man den Eindruck einer ganz eigenartigen individuellen Oxydierbarkeit erhält.

Wie Schmiedeberg, Archiv f. experim. Pathol. 14 (1881) 244, 288, gefunden hat, können im gewöhnlichen überaus leicht oxydable Körper, wie der Phosphor, vom lebenden Gewebe häufig nicht oder nur sehr schwierig oxydiert werden. Der Phosphor verhält sich hier wie ein negativer Autokatalysator, der seiner eigenen Verbrennung entgegenwirkt, gerade so, wie wir dies im vorigen Kapitel (S. 220) beim Kohlenoxyd kennen gelernt haben (siehe über das Verhalten des Phosphors im Organismus auch unter den gegenseitigen negativen Induktionen S. 306). Schmiedeberg nimmt daher an, daß die Gewebe nicht den Blutsauerstoff in eine aktive Form verwandeln, sondern daß sie vielmehr den Wasserstoff von oxydablen Stoffen lockern und denselben veranlassen, mit einem Sauerstoffmolekül als Wasser auszutreten, wodurch ein „Paarung“ gebildet wird. Aus dem Salizylaldehyd



entsteht so das Salizylsäureanhydrid, das mit Wasser die Säure selber gibt. Nach Schmiedeberg würde jede Oxydation mit einer solchen „Paarung“ verknüpft sein, und das „Wesen der Oxydation“ sieht dieser Forscher in einer „Synthese unter Wasseraustritt“. Es handelt sich jedoch bei dieser Annahme mehr um eine Umschreibung als um eine Erklärung des Vorgangs, welche das „Warum“ der selektiven Oxydationsfähigkeit des Organismus kaum berührt. Man könnte die verschiedene Oxydierbarkeit an und für sich gleich leicht oxydabler Substanzen vielleicht darauf zurückführen, daß der Organismus solchen Substanzen, die ihm beständig begegnen, eine weit höhere Oxydationskraft hat als denen, die ihm nur bei Berührung kommt, und zwar käme für die Ausbildung spezifischer oxydierender Enzyme in den in Frage kommenden Gewebeteilen (Organen) sowohl die phylogenetische Anpassung durch den „Kampf ums Dasein“, als die individuelle Gewöhnung in Betracht. Etwas ähnliches gilt auch für hydrolysierende Enzyme, wie die Laktase, welche mit dem Verschwinden des Milchzuckers aus der Nahrung dem Organismus verloren geht (siehe a. a. O.). Welche Rolle eine solche „Gewöhnung“ in der Geschichte der Lebewesen spielt, zeigt die Fähigkeit der

dase)^{1c)}, deren Trennung voneinander und von anderen Enzymen erst in jüngster Zeit verschiedenen Forschern geglückt ist^{2a)}.

Organismen, sich bestimmten Giften allmählich anzupassen. Es sei nur z. B. an die Arsenigsäuremengen erinnert, welche die gewohnheitsmäßigen Arsenesser vertragen, sowie an das Versagen der arsenigen Säure, des Atorxyls usw. bei längerem Gebrauch dieser Medikamente bei Trypanosomenerkrankungen. Denn die Plasmodien werden allmählich diesen Giften gegenüber widerstandsfähig. Ein anderes Beispiel der Anpassung bietet ferner jedes junge Säugetier dar, welches, wie soeben angedeutet wurde, nur solange es ausschließlich auf Milchnahrung angewiesen ist, über ein milchzuckerspaltendes Enzym verfügt. Nur bei wenigen Säugetieren, wie dem Hund, welche auch später eine reichliche Milchkost erhalten, bleibt dieses Enzym im vorgerückteren Alter bestehen.

¹⁾ Portier, Compt. rend. Soc. Biol. 50 (1898) 452.

²⁾ Abelous u. Biarnès, Arch. de Physiol. (1898) 664.

^{1a)} Siehe auch die im Kapitel: Die katalytischen Wechselwirkungen, S. 548 ff. genannten eisen- und manganhaltigen Oxydasen.

^{1b)} Linoossier, Compt. rend. Soc. Biol. 50 (1898) 878, Bach u. Chodat, Ber. d. chem. Ges. 36 (1903) 606.

^{1c)} *Anaerocorydase* als Synonym für Peroxydase führt sich zurück auf Bourquelot und Marchadier, Compt. rend. 138 (1904) 1432; Journ. Pharm. Chim. [6] 20 (1903) 5.

^{2a)} Da Schonbein, Journ. f. prakt. Chem. 89 (1863) 24, 325; siehe Ber. d. chem. Ges. 31 (1898) 570; Neumeister, Physiol. Chem. (1897) 104, die Wasserstoffperoxydzersetzungsfähigkeit ganz allgemein bei organischen Fermenten vorfand, so war er der Meinung, daß diese Fähigkeit und die spezifische Wirksamkeit des betreffenden Fermentes aus einer und derselben Ursache entspringen. Jacobson, Zeitschr. f. physiol. Chem. 16 (1892) 340, zeigte jedoch bei seiner Untersuchung über das Verhalten von Pepsin, Pankreassaft, Ptyalin, Diastase, Emulsin und Myrosin, daß der Vernichtung der „Katalasewirkung“ durchaus nicht eine entsprechende Zerstörung der spezifischen Wirksamkeit des betreffenden Fermentes parallel zu gehen braucht. Wie im folgenden ausgeführt ist, wurde auch die H_2O_2 -Zersetzungsfähigkeit lange Zeit als eine Nebenfunktion der verschiedensten Enzyme betrachtet (vgl. S. 261, Fußnoten 4 und 5 und S. 262, Fußnoten 1, 2, 3 und 4). Besonders wurden das oxydative Vermögen fermentativer Substanzen und dasjenige der H_2O_2 -Zersetzung als voneinander abhängige Äußerungen des nämlichen Agens betrachtet. Vgl. z. B. die Arbeiten über die H_2O_2 -Zersetzung des Blutes: Schmidt, Jahresber. d. Chem. 1872, 74; Béchamp, Compt. rend. 94 (1882) 1720; Kober, Pflügers Archiv 82 (1900) 603; Ville u. Montessier, Bull. Soc. Chim. Paris [3] 27 (1902) 1003, Neilson u. Brown, Amer. Journ. Physiol. 12 (1904) 374; Shaffer, Ebenda 14 (1905) 299; Silbergleit u. Mosse, Chem. Zentralbl. 1905 I, 263; Cotton, Bull. Soc. Chim. [3] 25 (1901) 255, sowie die Arbeiten von Röhm und Spitzer u. a. in diesem Kapitel zitierte Untersuchungen. Ueber die Anwendung der Wasserstoffperoxydzersetzung zur Bestimmung der Katalase im Mehl: Liechti, Chem.-Ztg. 33 (1909) 1057; Wender, Oesterr. Patent Nr. 18750 vom 13. März 1904; Chem.-Ztg. 33 (1909) 1137. Eine schöne Literaturübersicht über die fermentative Wasserstoffperoxyd-

Für die Hämasse¹⁾, die Katalase des Blutes, ist Senter²⁾ die Reindarstellung mittels fraktionierter Fällung gelungen.

Die Substanz war hämoglobinfrei³⁾, zersetzte Wasserstoffperoxyd auf das lebhafteste und war ohne jeden Einfluß auf die Guajak tinktur oder Indigolösung. Umgekehrt verhielt sich dagegen der das gesamte Hämoglobin enthaltende Rest des Blutes.

Dieser Rest wirkte auf Wasserstoffperoxyd so gut wie gar nicht ein, vermochte jedoch in Gegenwart von Wasserstoffperoxyd oder Terpentinöl die Guajak tinktur zu bläuen und Indigolösung zu entfärben, gerade so wie nach Proud'homme die Oxyde des Eisens, des Aluminiums, des Chroms usw. die Oxydation der Cellulose zu Oxycellulose mittels Wasserstoffperoxyd beschleunigen, indem sie den Sauerstoff des letzteren auf die Cellulose übertragen, welche durch diese Umwandlung selbständig beizenziehend wird. Die Peroxydase des Blutes stand nach Senter's Versuchen also offenbar in Beziehung zum Hämoglobin.

Nach Liebermann⁴⁾, welcher schon früher bei Auszügen von Gekrösefett den Nachweis⁵⁾ erbracht hatte, daß dieselben Wasserstoffperoxyd katalysieren, ohne Guajak zu bläuen, wird die Peroxydase

zersetzung findet sich in Band VII dieser Sammlung: Birckenbach, Die Untersuchungsmethoden des H_2O_2 , 1903, S. 38.

¹⁾ Loew, Pflügers Archiv 100 (1903) 332, hat für das wasserstoffperoxydzersetzende Enzym des Blutes den Namen Hämasse eingeführt. Die Bezeichnung Superoxydase als Synonym für Katalase stammt von Raudnitz, Zentralbl. f. Physiol. 12 (1898) 790; Zeitschr. f. Biol. 42 (1901) 92. Bei der großen Verbreitung der Wasserstoffperoxydzersetzung hatte Beigengruen, Chem. Zentralbl. 1889 I, 545, Zentralbl. f. Physiol. 2 (1888) 689, dieselbe nicht einem besonderen Enzym, sondern dem Protoplasma als solchem, und Gottstein, Virchows Archiv 133 (1893) 295, den Zellkernen zuschreiben wollen. Daß das Eiweiß dagegen nicht imstande ist, H_2O_2 zu zersetzen, ist schon seit Schonbein bekannt [Journ. f. prakt. Chem. 89 (1863) 24].

²⁾ Senter, Das wasserstoffperoxydzersetzende Enzym des Blutes, Zeitschr. f. physik. Chem. 44 (1903) 237, 51 (1905) 673, Proc. Royal Soc. 74 (1904) 201.

³⁾ Die Hämoglobinfreiheit wurde durch spektroskopische Untersuchung festgestellt. Die Asche enthält zudem kein Eisen. Im übrigen scheinen auch die weißen Blutkörperchen das H_2O_2 zu katalysieren. Wenigstens zeigt der pathologische Eiter diese Eigentümlichkeit [Socin u. Bernoulli, siehe Hagenbach, Rektoratsprogramm, Basel 1868, S. 60, Ladenburg, Handwörterbuch 13 (1895) 123]. Ferner kommt der Blatternlympe (Ebenda) und gewissen Toxinen nach Versuchen von Kuppel [vgl. Bredig, Ueber anorganische Fermente, Zeitschr. f. physik. Chem. 31 (1899) 263] die Zersetzungsfähigkeit des Wasserstoffperoxyds zu.

⁴⁾ Liebermann, Pflügers Archiv 108 (1905) 497.

⁵⁾ Derselbe, Ebenda 104 (1904) 176, 201, 203.

des Blutes durch Hämoglobin, resp. Methämoglobin repräsentiert, und wie Senter fand auch Liebermann, daß diese Peroxydase mit der Hämase nichts zu tun hat.

Eine ähnliche scharfe Trennung zwischen dem wasserstoffperoxydzeretzenden und dem Guajak bläuenden Enzym hatte Raudnitz¹⁾ bei den Oxydasen der Milch festgestellt, und auf pflanzenphysiologischem Gebiete haben die vorzüglichen Arbeiten von Loeb²⁾, Issajew³⁾ u. a.⁴⁾ zu demselben Resultat geführt⁵⁾.

¹⁾ Raudnitz, Zentrabl. f. Physiol. 12 (1898) 790; vgl. Renard, Montscent. [4] 18 (1904) 39.

²⁾ Loeb, Report 68, U. S. Depart. of Agriculture, 1901; Loeb u. Mulzer, Biochem. Zeitschr. 18 (1908) 475.

³⁾ Issajew, Ueber Hefekatalase, Zeitschr. f. physiol. Chem. 42 (1904) 102.

⁴⁾ Ford, Journ. Soc. Chem. Ind. 23 (1904) 414; Uster u. Priestley, Proc. Royal Soc. London 77 (1906) 369; van Laer, Bull. Soc. Chim. de Belgique 19 (1906) 337; Zentrabl. f. Bakteriologie [2] 17 (1907) 546; Lessel, Zeitschr. f. Biol. 49 (1907) 571, 575; Heffter, Med. naturw. Archiv 1 (1907) 81; siehe auch Czapek, Biochemie der Pflanzen 2 (1905) 464 ff.; Wender, Enzymologische Studien 1, Berlin 1904; Derselbe, Chem.-Ztg. 28 (1904) 800, zeigte, daß bei der Hefe die Wasserstoffperoxydkatalase nicht durch die Zymase bewirkt wird, und Issajew (loc. cit.) isolierte die Hefekatalase; siehe ferner auch Vandewelde, Hofmeisters Beitr. z. chem. Physiol. 5 (1904) 558, vgl. außerdem Béchamp, Compt. rend. 95 (1882) 925, Pharm. Zentrabl. 34 (1893) 674, Pozzi-Escot, Bull. de l'assoc. des chimistes de sucre 21, 1247, Lasei, Zentrabl. f. Bakteriologie u. Parasitenkunde 16 (1894) 180; Schaer, Pharm. Vierteljahrschr. 18, 871, 497; Giannuzzi, Chem. Zeitschr. 8 (1909) 749; Dewitz, Zentrabl. f. Physiol. 22 (1908) 145; Togami, Berl. klin. Wochenschr. 45 (1908) 1528.

⁵⁾ Noch weniger durchsichtig als bei den übrigen Oxydasen ist die Bedeutung, welche die Katalasen für das Leben der Organismen besitzen. Loew (loc. cit.) sucht den Zweck der Katalase in der Entfernung des Wasserstoffperoxyds, welches er als giftiges Nebenprodukt des Stoffwechsels anspricht. Euler wiederum bezweifelt die Richtigkeit dieser Ansicht [Archiv für Chem., Mineral. u. Geol. 1 (1904) 329]. Als eine Schutzvorrichtung gegen die zwecklose Oxydierung der vom Blut zu transportierenden Stoffe in der Blutbahn selbst betrachten dann Liebermann, Loeb u. a. die Katalase, während Jolles, Katalysatoren vom physiologisch-chemischen Standpunkt, 1905, S. 14, 15; Oester. Chem.-Ztg. 8 (1905) 49; siehe ferner Jolles u. Oppenheimer, Virchows Archiv 180 (1905) 185, die Anschauung vertritt, daß die Katalase bei der Sauerstoffabgabe aus dem Blut vermittelnd einzugreifen habe. Interessant ist auch das von Battelli und Lina Stern, Compt. rend. Soc. de Biol. 58 (1906) 235, 59 (1907) 521, 580; Compt. rend. 141 (1905) 918, 1044, nachgewiesene Vorkommen einer *Antikatalase*. Diese auf Grund ihres Eisengehaltes als „*Ferrosin*“ bezeichnete Substanz vermag Peroxyd zu aktivieren. Bachs Peroxydase vermag ebenfalls bei der Zymasegärung des Zuckers die Zerstörung der Hefekatalase zu beschleunigen und wirkt auf die alkoholische Gärung stark hemmend [Bach, Einfluß der Peroxydase

Bei der engen chemischen und phylogenetischen Beziehung, welche zwischen Blut und Blattfarbstoff besteht ¹⁾, liegt der Gedanke nahe, daß vielleicht das Chlorophyll einige der metallhaltigen Oxydasen ²⁾ liefert, oder daß in parasitischen und besonders saprophytischen pflanzlichen Organismen, die des Chlorophylls nicht bedürfen, jene Oxydasen an Stelle des Chlorophylls aus verwandten Anlagen gebildet werden. Gerade die Pilze zeichnen sich durch ihren Oxydasengehalt aus, der seit langer Zeit zum Gegenstand wichtiger Untersuchungen geworden ist ³⁾.

Die durch die Arbeiten von Senter, Liebermann u. a. (loc. cit.) sichergestellte Tatsache, daß die Wasserstoffperoxydzersetzung und die durch Guajakbläuung sich verändernde Sauerstoffübertragung nicht von-

auf die alkoholische Gärung, Ber. d. chem. Ges. 39 (1906) 1664; Ueber das Schicksal der Hefekatalase bei der zellfreien alkoholischen Gärung, Ebenda 39 (1906) 1669; Einfluß der Peroxydase auf die Tätigkeit der Katalase, Ebenda 39 (1906) 1670]

¹⁾ Siehe die Arbeiten von Nencki und Sieber, W. Küster, Schunck und Marchlewski, Willstätter, Tschirch u. a.

²⁾ Siehe das Kapitel: Die katalytischen Wechselwirkungen, S. 548 ff dieser Arbeit.

³⁾ Schon 1835 vertrat Candolle (Physiologie) die Ansicht, daß die Bläuung der Schnittfläche bei Hutzpilzen eine Oxydationserscheinung sei, und Schönbein, Verhandl. d. naturforschenden Ges., Basel 1856, S. 339, Zeitsch. f. Biol. 4 (1868) 367, Journ. f. prakt. Chem. 105 (1868) 193, extrahierte die oxydable Substanz aus den Geweben von *Boletus luridus* und fand, daß sich das Alkoholextrakt wie Guajaktinktur verhält, indem es sich erst dann an der Luft zu blauen vermag, wenn es mit lebendem Pilzgewebe, ätherischen Ölen oder oxydierenden Substanzen, PbO_2 usw. in Berührung kommt. In neuerer Zeit hat dann Bertrand, Ueber die Pilzlaccase und deren oxydierende Wirkung auf aromatische Amine und Phenole, wichtige Untersuchungen publiziert, Compt. rend. 123 (1896) 463, 133 (1901) 1238; Bourquelot u. Bertrand, Ebenda 121 (1895) 783; Bull. Soc. Mycol. 1896, S. 18, 27; Bourquelot, Compt. rend. 123 (1896) 260, 315, 423, Journ. Pharm. Chim. [6] 4 (1896) 145, 241. Eine ähnliche Oxydase hat ferner Issajew (loc. cit.) in der Hefe gefunden. Außerdem ist hier zu nennen Saitthous eisenhaltige „*Schanoxydase*“, Journ. Pharm. Chim. [6] 11 (1900) 528, 13 (1902) 464, die von Loew, U. S. Agriculture Depart. (1899), Zentrabl. f. Bakteriologie, [2] 7 (1901) 673, studierte Oxydase der Tabakblätter, diejenige der Blätter von *Corchorus olitorius* [siehe Khouri, Just. bot. Jahresber. 2 (1900) 44], das von Lerat, Compt. rend. Soc. Biol. 55 (1902) 1325; Journ. Pharm. Chim. [6] 19 (1904) 10, gefundene Pilzenzym, welches Vanillin zu Dehydrovanillin oxydiert, und die manganhaltige Oxydase, welche nach Carles, Journ. Pharm. Chim. [6] 12 (1900) 148, den Geruch verursacht, den die Valerianawurzel beim Trocknen erlangt. Außer sauerstoffübertragenden Oxydasen enthalten die Pilze auch Katalasen. Euler, Archiv for Kemi, Miner. och Geol. 1 (1904) 329, wies eine solche aus *Boletus scaber*.

einander abhängige Funktionen eines und desselben Enzyms sind, ja daß sogar nach Bach und Chodat¹⁾ Katalase und Peroxydase sich gegenseitig in ihrer Wirkung nicht beeinflussen, ist ein ebenso bedeutungsvolles als unerwartetes Resultat der neuesten Forschung.

Es war zwar schon Schönbein aufgefallen, daß die beiden Wirkungen auch voneinander getrennt auftreten können und Lépine²⁾ hat diese Beobachtung neuerdings durch den Nachweis bestätigt, daß die Stärke der Guajakbläuung und die Lebhaftigkeit der Wasserstoffperoxydkatalyse einander nicht parallel gehen. Trotzdem zweifelten weder Schönbein noch die späteren Forscher daran, daß für beide Funktionen ein und dasselbe wirksame Prinzip verantwortlich zu machen sei.

Noch vor einem Dezennium legte Spitzer³⁾ seinen interessanten Untersuchungen über das Oxydationsvermögen tierischer Gewebe als Maß dieses Vermögens die Größe der Wasserstoffperoxydzersetzungs-fähigkeit zugrunde. Es lag die Annahme eines inneren Zusammenhanges um so näher, als bei der analogen Platinkatalyse des Wasserstoffperoxyds Sauerstoffübertragung vorkommt, wie dies nach den früheren Ausführungen über die intermediäre Bildung eines Platinperoxyds⁴⁾ bei der Wasserstoffperoxydzersetzung⁵⁾ auch vorausgesetzt werden muß⁶⁾.

¹⁾ Bach u. Chodat, Ber. d. chem. Ges. 36 (1903) 1757, 38 (1905) 1878

²⁾ Lépine, Compt. rend. Soc. Biol. 51 (1899) Mäuz

³⁾ Spitzer, Pflügers Archiv 67 (1897) 615 und loc. cit.

⁴⁾ Vgl. Haber, loc. cit. S. 129 u. 238, Biedig, loc. cit. S. 125 u. 181; Euler, Oefvers. af Svensk. Vetensk. Akad. Förhandl. (1900) 267

⁵⁾ Für die Bildung einer intermediären Platinsauerstoffverbindung spricht vor allem auch der Befund von Liebermann, wonach eine beträchtliche Verzögerung der Katalyse bewerkstelligt werden kann, wenn man das Platin vor seiner Einwirkung sauerstofffrei macht. Beim längeren Stehen an der Luft erlangt Platinsol jedoch unter Sauerstoffaufnahme wiederum die Fähigkeit, Jodkalistärke zu bläuen, Liebermann, Archiv f. d. ges. Physiol. 104 (1904) 119; Beiträge zur Kenntnis der Fermentwirkungen, vgl. auch Liebermann, loc. cit. S. 127.

⁶⁾ Ein Zusammenhang zwischen Oxydationsbeschleunigung und Wasserstoffperoxydkatalyse läßt sich auch, wenigstens für solche Oxydationen, welche reversibel verlaufen und bei denen Wasserstoffperoxyd als Endprodukt der Reaktion auftritt, erwarten. Denn unter den gegebenen Voraussetzungen muß jede Substanz, welche (z. B. nach dem zu Ende des Kapitels „Theorien der Katalyse“ gegebenen Schema S. 128) das Wasserstoffperoxyd zu zersetzen vermag, eine Oxydation beschleunigen, da die Anhäufung eines den weiteren Verlauf der Reaktion hemmenden Endproduktes dadurch hintangehalten wird. Endlich müßte auch der nach der monomolekularen Gleichung $H_2O_2 = H_2O + O$ entstehende atomare Sauer-

Im Jahre 1908 sprachen sich denn auch Kastle und Loewenhardt¹⁾ dahin aus, daß die Sauerstoffübertragung auf Guajak tinktur, Indigo und andere Akzeptoren durch den Vorgang der Wasserstoffperoxydzersetzung induziert werde, und zwar zogen sie diesen Schluß unter anderem aus eigenen Versuchen über die Oxydation von Formaldehyd und Ameisensäure. Mit anderen Worten, die Wasserstoffperoxydkatalyse und die dadurch induzierte Oxydation sind nach Kastle und Loewenhardt²⁾ „gekoppelte Reaktionen“³⁾. Aller sonstigen Analogie zum Trotz konnten jedoch induzierte Sauerstoffübertragungen bei der Wasserstoffperoxydzersetzung durch Enzyme, außer vielleicht beim Hydrochinon⁴⁾, nicht wahrgenommen werden⁵⁾. Loews⁶⁾ Versuche mit der Guajak tinktur verliefen ebenso negativ wie diejenigen, welche Senter⁷⁾ mit Indigo und arseniger Säure stoff eine mit der Wasserstoffperoxydzersetzung Hand in Hand gehende Oxydationswirkung nahelegen.

¹⁾ Kastle u. Loewenhardt, Ueber die katalytische Zersetzung des Wasserstoffperoxyds und den Mechanismus der induzierten Oxydation. Mit einer Notiz über die Natur und Funktion der Katalase, Amer. Chem. Journ. 29 (1908) 897, 563; Amer. Journ. Physiol. 13 (1905) 171; siehe auch Kastle u. Clarke, Amer. Chem. Journ. 26 (1901) 518, sowie Loewenhardt gegen Bredig, Ber. d. chem. Ges. 39 (1906) 130; Bredigs Antwort, Ebenda 39 (1906) 1760; Price u. Denning, Zeitschr. f. physik. Chem. 46 (1904) 89.

²⁾ Diese Forscher denken sich, daß die Katalysatoren mit dem Wasserstoffperoxyd instabile Komplexe (*Holoxyde*) bilden können, welche bei Gegenwart reduzierender Agentien wie Oxydationsmittel wirken oder sich allein in Sauerstoff und Wasser unter Regeneration des Katalysators zersetzen. Siehe weiteres darüber bei Bickenbach, Die Untersuchungsmethoden des Wasserstoffperoxyds, Band 7 der Sammlung: „Die chemische Analyse“, S. 42.

³⁾ Die Bezeichnung „gekoppelte Reaktionen“ findet sich bei Luther u. Schilow, Zeitschr. f. physik. Chem. 42 (1908) 643, an Stelle der Kesslerschen Bezeichnung „induzierte Reaktionen“, welche letzteren Ausdruck auch Lash Miller, Journ. physical Chem. 11 (1907) 9, der sich mit dem Mechanismus dieser Reaktionen beschäftigt hat, in Anwendung bringt. Ueber indirekte fermentative Oxydationen siehe Marchadier, Journ. Pharm. Chim. [6] 21 (1905) 299; Bouiquetot u. Marchadier, Anaeroxydase, Compt. rend. 138 (1904) 1432, Bouiquetot u. Hérissay, Ebenda 139 (1904) 874; Journ. Pharm. Chim. [6] 20 (1904) 5.

⁴⁾ Loew, Katalase, 1901.

⁵⁾ Immerhin ist zu bemerken, daß Bach, Ber. d. chem. Ges. 39 (1906) 1667, beim Zymn die interessante Beobachtung gemacht hat, daß dessen Fähigkeit, Wasserstoffperoxyd zu zersetzen, bei Gegenwart von Peroxydase im selben Maße herabgesetzt wird, wie seine Fähigkeit, aus Zucker Kohlensäure abzuspalten. Jedoch war diese Proportionalität nicht immer vorhanden. Der hemmende Einfluß der Peroxydase auf die alkoholische Gärung war manchmal grösste.

⁶⁾ Loew, loc. cit. S. 176.

⁷⁾ Senter, Zeitschr. f. physik. Chem. 44 (1903) 276, 51 (1905) 673.

anstellte, und auch Liebermann¹⁾) konnte keine Spur einer Sauerstoffaktivierung nachweisen²⁾). Guajak wurde durch die nebenher verlaufende Wasserstoffperoxydkatalyse nicht gebläut, Indigo nicht entfärbt, und die arsenige Säure, welche an und für sich durch das Wasserstoffperoxyd langsam oxydiert wird, ließ keinerlei Oxydationsbeschleunigung erkennen.

Auch gelang es weder Liebermann bei den Katalasen des Malzes noch Senter beim Blutenzym, eine Verminderung der Wasserstoffperoxydzersetzung herbeizuführen, wenn die Lösungen von Sauerstoff befreit wurden, ebensowenig wie eine Steigerung der Wasserstoffperoxydkatalyse bei Sauerstoffzufuhr wahrgenommen werden konnte. Senter³⁾) glaubt daher, daß der Zwischenkörper bei der Enzymkatalyse des Wasserstoffperoxyds keine peroxydartige Natur besitze, wodurch das Fehlen der induzierten Sauerstoffübertragung während der Reaktion begreiflich wäre.

Sollte jedoch auch bei der Hämasase ein intermediäres Peroxyd beteiligt sein, so ließe sich nach Senter der Ausfall von nebenhergehenden Oxydationswirkungen dadurch erklären, daß die Reaktion des Zwischenkörpers mit einem zweiten Wasserstoffperoxydmolekül viel rascher verläuft als mit Indigo- oder Guajaklösung. Senter verweist dabei auf einen Versuch von Schönbein, wonach Indigolösung, welche durch Permanganat eine fast augenblickliche Entfärbung erleidet, nur langsam ihre Farbe verliert, wenn gleichzeitig Wasserstoffperoxyd vorhanden ist, auf welches die Permanganatlosung zuerst einwirkt⁴⁾).

Kessler⁵⁾) erkannte übrigens schon die maßgebende Bedeutung der Reaktionsgeschwindigkeit⁶⁾) bei den von ihm untersuchten, gemäß

¹⁾ Liebermann, Beiträge zur Kenntnis der Fermentwirkungen, Archiv f. d. ges. Physiol. 104 (1904) 119.

²⁾ Liebermanns Versuche beziehen sich auf die Katalasen der Auszüge von Malz, Tabakblättern, Kartoffeln, Gehirn, Knorpel und Fettgewebe.

³⁾ Senter, Zeitschr. f. physik. Chem. 51 (1905) 678.

⁴⁾ An dieser Stelle sei erwähnt, daß auch Reaktionen bekannt sind, bei denen das Wasserstoffperoxyd als echter Katalysator fungiert, so bei der Umwandlung des Kaliumcyanats in Kaliumkarbonat [Masson, Proc. Soc. Chem. London 28 (1907) 117; Journ. Chem. Soc. London 91 (1907) 1449].

⁵⁾ Kessler, Ann. d. Physik [2] 118 (1863) 48, 119 (1863) 288; Zeitschr. f. anal. Chem. 2 (1863) 280.

⁶⁾ Siehe hierbei gehörige Beobachtungen auch bei Löwenthal u. Lenssen, Zeitschr. f. anal. Chem. 2 (1863) 169; Journ. f. prakt. Chem. 76 (1859) 484, 78 (1859) 193, 79 (1860) 473, 478, 81 (1860) 276, 82 (1860) 293, 86 (1862) 198.

einer Bezeichnung von Bunsen als Induktion benannten Vorgängen; und den Kesslerschen Ausspruch: „Im allgemeinen scheint die Induktion desto starker zu sein, je weniger leicht oxydierbar das Reduktionsmittel ist,“ hat Skrabal¹⁾ in der folgenden Weise interpretiert und ergänzt:

„Wenn induzierte Vorgänge über den nämlichen wirksamen Zwischenkörper verlaufen und dadurch untereinander vergleichbar werden, so bestimmt einzig und allein die Geschwindigkeit den Betrag der Induktion. Ist die induzierte Reaktion ein freiwilliger (aber langsamer) Vorgang, so ist die Induktion um so erheblicher, je geringer die Geschwindigkeit der induzierenden Reaktion ist.“

In Uebereinstimmung damit hat Schaposchnikoff²⁾ gefunden, daß die starken Reduktionsmittel arsenige Säure, schweflige Säure und die Stannosalze die Reaktion zwischen Indigo und Chromsäure weniger leicht induzieren als die viel langsamer reagierende Oxalsäure. Ebenso zeigten Baxter und Zanetti³⁾, daß die Größe der Induktion der Salzsäure-Permanganatreaktion bedingt wird durch die Reaktionsgeschwindigkeit im Verlauf der induzierenden Oxalsäureoxydation. Sie stellten fest, daß während der sog. Keimungsperiode⁴⁾ eine lebhafte Induktion der Permanganat-Salzsäurereaktion zu konstatieren ist, welche selbst bei langsamem Verlauf der „Induktionsperiode“ anhält, nicht jedoch während der „Endperiode“, die sich durch eine rasche Oxalsäureoxydation auszeichnet. Wird auch die Keimungsreaktion beschleunigt, was durch Temperaturerhöhung oder durch einen Zusatz von Manganosalz⁵⁾ zu dem im Verlauf der Keimungsperiode gebildeten oxydationsbeschleunigenden Agens bewerkstelligt werden kann, so findet überhaupt keine Induktion statt; die Salzsäure wird nicht oxydiert⁶⁾. Temperaturerhöhung genügt hier schon allein, um die Induktion der Permanganat-Salzsäurereaktion zu vermeiden

¹⁾ Skrabal, Die induzierten Reaktionen, ihre Geschichte und Theorie, Stuttgart 1908, S. 24; siehe ferner Skrabal, Zeitschr. f. Elektrochem. 11 (1905) 658.

²⁾ Schaposchnikoff, Zeitschr. f. Farben- u. Textilchem. 2 (1908) 44.

³⁾ Baxter u. Zanetti, loc. cit.

⁴⁾ Siehe im folgenden.

⁵⁾ Nach Gooch u. Peters, Zeitschr. f. anorg. Chem. 21 (1899) 185, reicht 1 g Manganosalz hin zur Erzielung genauer Bestimmungen bei gewöhnlicher Temperatur, wenn das Volumen 100–500 ccm beträgt und 5–15 ccm konzentrierte Salzsäure verwendet werden.

⁶⁾ Volhard, Ann. Chem. 198 (1879) 337; siehe auch über die Guyardsche Reaktion Bull. Soc. Chim. Paris [1] 6 (1804) 89, Chem. News 8 (1863) 292, 9 (1863) 18.

und die Bildung der unterchlorigen Säure hintanzuhalten, deren Flüchtigkeit einen Mehrverbrauch an Permanganat bedingt. Dagegen ist ein Zusatz von Manganosalz absolut notwendig, um die Induktion der Permanganat-Salzsäurereaktion durch Ferrosalze¹⁾ bei deren Titration mit Permanganat in salzsaurer Lösung zu verhindern²⁾. Wie Baxter und Frevert³⁾ gezeigt haben, kann nur durch einen solchen Zusatz die Guyardsche Reaktion stark beschleunigt und damit die Bildung der flüchtigen unterchlorigen Säure beträchtlich vermindert werden.

Die schützende Wirkung der Manganosalze beruht demnach auf nichts anderem als auf der Verhinderung der induzierten Salzsäureoxydation durch eine Beschleunigung des induzierenden Vorganges⁴⁾.

¹⁾ Eine starke Beschleunigung der Oxydation von Ferrosulfat durch Kaliumpermanganat oder Chromsäure bewirkt nach Peters, Zeitschr. f. physik. Chem. 26 (1898) 286, ein Zusatz von Fluornatrium, welcher Zusatz auch die Oxydation der Oxalsäure beschleunigt. Denselben Dienst soll nach Finkener, *Roses Handbuch der analytischen Chemie*, 6. Aufl., 2. Teil, S. 926, ein Zusatz von Hfl und K_2SO_4 leisten, was Follenius, Zeitschr. f. anal. Chem. 11 (1872) 177, nicht bestätigen kann. Hood, Chem. News 50 (1884) 278, hatte schon früher den Vorschlag gemacht, den störenden Einfluß der Salzsäure bei der Titration mit Kaliumpermanganat durch einen Zusatz von Magnesiumsulfat zu vermeiden. Dagegen titriert Reinhardt, Stahl u. Eisen 4 (1884) Nr. 12, in Gegenwart eines Manganoxydulsalzes, nachdem er die Eisenerzlösung mit Zinnchlorür reduziert und das überschüssige Zinnchlorür mit Sublimat entfernt hat. Wiederum in anderer Weise suchte Thomas, Amer. Chem. Journ. 4 (1882/83) 359, bei der maßanalytischen Bestimmung des Eisenoxyduls in salzsaurer Lösung mittels Kaliumpermanganat die Störung von seiten der Salzsäure zu eliminieren, indem er 10 cem einer wäßrigen Bleichloridlösung, die im Liter 50 g $PbCl_2$ enthält, hinzufügte. Dieser Zusatz soll bei 30 cem Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,1398 ausreichend sein.

²⁾ Siehe über den rektifizierenden Einfluß des Manganosalzats beim Titrieren von salzsaurer Eisenoxydulsalzlösung mit Kaliumpermanganat zuerst Kessler, Ann. d. Physik [2] 119 (1863) 225, 226, Zeitschr. f. anal. Chem. 21 (1882) 881. Vorher hatte Kessler, Ann. d. Physik [2] 118 (1863) 43, andere Sulfate nach dieser Richtung hin untersucht und festgestellt, daß das Zinksulfat die Einwirkung der Salzsäure auf das Kaliumpermanganat vermindert, ohne sie jedoch vollständig zu verhindern. Wirkungslos waren dagegen die Sulfate des Nickels, Kobalts und Kupfers. Auch war es schon Kessler, der den geringeren Einfluß, welchen Manganchlorür gegenüber Mangansulfat besitzt, konstatierte. Später hat dann besonders Cl. Zimmermann, Ber. d. chem. Ges. 14 (1881) 779, die Bedeutung des Mangansulfats hervorgehoben und angegeben, daß 20 cem einer Mangansulfatlösung, die 200 g $MnSO_4$ im Liter enthält, instande sind, die Chlorbildung zu verhindern, selbst in Gegenwart von 50 cem freier Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,12.

³⁾ Baxter u. Frevert, Amer. Chem. Journ. 34 (1905) 109.

⁴⁾ Skrabal, Die induzierten Reaktionen, Stuttgart 1908, S. 34, weist darauf hin, daß die Ansicht von Kessler, Ann. d. Physik [2] 119 (1863) 227; Zimmer-

In einer Reihe schöner Arbeiten hat Skrabal¹⁾ den komplizierten und eigenartigen Zusammenhang, welcher zwischen der Geschwindigkeit der Primärreaktion und deren induzierender Kraft besteht, dem Verständnis näher gebracht und den Reaktionsmechanismus geklärt.

Wie schon Kessler bemerkte, wird z. B. die Reaktion zwischen Permanganat als Akteur und Oxalsäure als Akzeptor induziert durch die Reaktion zwischen Permanganat und dem während der „Keimungsperiode“ gebildeten Mangano-salz, welches als Induktor fungiert (Induktionsperiode).

Wenn man Kaliumpermanganat und Oxalsäure im Ueberschuß zusammenbringt, so scheint bekanntlich zunächst keine Reaktion stattzufinden. Nichtsdestoweniger verläuft eine solche während dieser sog. „Keimungsperiode“, indem sich, wenn auch sehr langsam, die Oxalsäure zu Kohlensäure oxydiert und das Permanganat zu Mangano-salz reduziert, welches letzteres, indem es sich mehr und mehr anhäuft, eine immer lebhaftere Reaktion bedingt, in deren Verlauf fast alle Oxalsäure oxydiert wird und etwas Mangano-salz entsteht. In der der „Induktionsperiode“ folgenden sog. „Endperiode“²⁾ findet dann ein Zerfall des Mangano-salzes statt.

Nach Skrabal³⁾ ist nun die induzierte Oxalsäureoxydation ge-

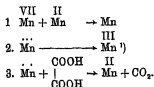
mann, Ann. Chem. 213 (1882) 311; Wagner, Zetschr. f. physik. Chem. 28 (1899) 61; Gooch u. Peters, Zeitschr. f. anorg. Chem. 21 (1899) 186, sowie Manchot u. Wilhelms, Ann. Chem. 325 (1902) 114, wonach die Schutzwirkung der Mangano-salze darauf beruht, daß dieselben mit Permanganat rasch unter Bildung von Manganoxiden reagieren, an und für sich keine Lösung, sondern nur ein Hinausschieben der Frage ist; denn die mit dem Ferrosalz reagierenden Manganoxido würden ebensogut die induzierte Salzsäureoxydation bewirken können, wie Permanganat selbst. Das Wesentliche ist, daß bei Gegenwart von Mangano-salz die Manganoxido so rasch einwirken, daß eine Induktion aus diesem Grunde nicht stattfinden kann.

¹⁾ Skrabal, Zeitschr. f. anal. Chem. 42 (1903) 329, 359; Oester. Chem.-Ztg. 6 (1903) 533; Zur Kinetik der Permanganatoxalsäurereaktion, Zeitschr. f. anorg. Chem. 42 (1904) 1, 80; Zur Kinetik der Oxydationsvorgänge (der Permanganatoxalsäurereaktion), Zeitschr. f. Elektrochem. 11 (1905) 659; Skrabal u. Artmann, Zeitschr. f. anal. Chem. 45 (1906) 584; Skrabal u. Priß, Monatsh. f. Chem. 27 (1906) 508, 28 (1907) 319; Oester. Chem.-Ztg. 10 (1907) 16; Chem.-Ztg. 29 (1905) 550.

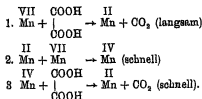
²⁾ Bei den analogen Reaktionen zwischen Permanganat und irgendwelchen Reduktionsmitteln wirkt während der „Endperiode“ immer das reduzierende Agens auf das entstandene dreiwertige Mangan ein.

³⁾ Skrabal, loc. cit. und „Die induzierten Reaktionen, ihre Geschichte und Theorie“, Stuttgart 1908, S. 23.

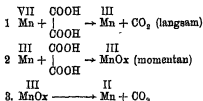
bunden an die intermediäre Bildung des Primäroxids in Form des Manganiions (1), das teils die Oxalsäure oxydiert (3), teils in Manganoxalat übergeht (2):



Schon in den sechziger Jahren hatten Harcourt und Esson²⁾ für die nämliche Reaktion den folgenden Stufenverlauf angenommen:



1903 hat dann Schilow³⁾ diese Anschauung insofern modifiziert, als er den Nachweis erbrachte, daß intermediär ein Manganoxalkomplex auftritt, dessen Bedeutung aus folgendem Schema erhellt:



Da nun die Oxalsäureoxydation durch das während der Keimungsperiode entstandene Manganosalz⁴⁾ bedingt wird, so sollte man erwarten, daß ein künstlicher Zusatz des Induktors induktionsvermehrend wirkt

Wie schon vorhin erwähnt wurde, ist aber bei den hierher ge-

¹⁾ Mn ist das dierwertige Manganion, Mn das Manganisalz, in welchem Mangan dreiwertig fungiert (die sog. „komplexe Form“ des Primäroxids Mn^{III}).

²⁾ Harcourt u. Esson, Phil. Trans. (1866) 202.

³⁾ Schilow, Ber. d. chem. Ges. 36 (1903) 2785; Zeitschr. f. physik. Chem. 42 (1903) 641.

⁴⁾ Auf die beschleunigende Wirkung des Manganosulfats bei der Einwirkung der Oxalsäure auf Permanganat (Hempelsche Titrierung) hat zuerst Kessler, Ann. d. Physik [2] 119 (1863) 227, und später Lothar Meyer, Ueber Sauerstoffüberträger, Ber. d. chem. Ges. 20 (1887) 3058, Gewicht gelegt.

hörigen Reaktionen gerade das Umgekehrte der Fall; denn bei relativ großer Manganosalzkonzentration, die einen momentanen Ablauf der Reaktion 1 des Skrabalschen Schemas zur Folge hat, reagiert das entstandene Manganiion fast ganz nach der Gleichung 2, indem sich gemäß der Reaktionsstufenregel das unbeständige und nur langsam weiter zerfallende Manganoxalat¹⁾ bildet, während für die Oxydation der Oxalsäure nach Gleichung 3 so gut wie kein Manganiion mehr übrig bleibt

Bei geringer Konzentration des induzierenden Manganions²⁾, bei welcher das Primärroxyd Mn^{++} nur langsam nach 1 entsteht, setzt sich dasselbe, wiederum dem Reaktionsstufengesetz entsprechend, vornehmlich unter Bildung des beständigen Manganosalzes nach Gleichung 3 um. In diesem Fall ist die induzierte Oxydation der Oxalsäure beträchtlich.

Ganz analog liegen die Verhältnisse bei der induzierten Salzsäureoxydation, welche immer dann stattfindet, wenn das Permanganat in salzsaurer Lösung mit einem Reduktionsmittel, z. B. Ferrosalz oder Oxalsäure³⁾, in Berührung kommt, dessen „Keimungsreaktion“ relativ langsam erfolgt.

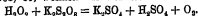
Da die Induktion somit von der Geschwindigkeit der betreffenden Primärreaktion abhängt, so ist der Weg gegeben, wie sich diese bei den Permanganattitrationsen störende Erscheinung vermeiden läßt. Man beschleunigt einfach die Primärreaktion durch Temperaturerhöhung und durch Zusatz von Manganosalz. Dieses übt den nämlichen Einfluß auch aus bei der von Friend⁴⁾ untersuchten Induktion der allein nicht verlaufenden Reaktion zwischen Kaliumpermanganat und Ueber-

¹⁾ Skrabal, Zeitschr. f. anorg. Chem. 42 (1904) 54, siehe auch seinen Vortrag, loc. cit. S. 27 u. 28, weist darauf hin, daß die Bildung des unbeständigen Produktes bei raschem Verlauf von der Gleichung (1) nicht allein für die Reduktion des Permanganats, sondern auch für die Oxydation der Oxalsäure in Betracht kommt. Während sich bei langsamer Primärreaktion (1) nur Kohlensäure bildet, entsteht bei stark beschleunigtem Verlauf Kohlenstoffperoxyd, das sich relativ langsam zersetzt; siehe auch v. Georigievics u. Springer, Monatsh. f. Chem. 21 (1900) 419.

²⁾ Wenn es sich also um Konzentrationen handelt, wie sie die Reaktion selbst während der Keimungsperiode zu heben vermag

³⁾ Loc. cit. Mit der Oxalsäurepermanganatreaktion beschäftigte sich auch Ehlenfeld, Zeitschr. f. anorg. Chem. 33 (1902) 117.

⁴⁾ Friend, Journ. Chem. Soc. 85 (1904) 597, 1533, 87 (1905) 1367, 89 (1906) 1092; Proc. Soc. Chem. London 20 (1904) 65, 198, 21 (1905) 185, 22 (1906) 181; Price, Ebenda 23 (1907) 75; vgl. auch Price u. Denning, Zeitschr. f. physik. Chem. 46 (1903) 89, wonach die Reaktion stattfinden wurde:



schwefelsäure durch die Reaktion Wasserstoffperoxyd-Kaliumpermanganat¹⁾.

Nach Skrabal²⁾ läßt sich hier jedoch ebenfalls die induzierte Reaktion eliminieren durch einen beträchtlichen Zusatz von Manganosulfat, durch welchen Kunstgriff die Wasserstoffperoxydbestimmung durch Permanganat bei Anwesenheit von Kaliumsulfat ermöglicht wird³⁾. Nach Friend war eine genaue Bestimmung sonst nur bei kurzer Titrationszeit, kleinem Volumen der zu titrierenden Lösung und hoher Schwefelsäurekonzentration zu erreichen. So mußten z. B. Price und Friend⁴⁾ bei ihrer Untersuchung über den Einfluß von kolloidalem Platin auf Gemische von Wasserstoffperoxyd und Caroscher Perschwefelsäure⁵⁾ auf die Anwendung einer Titriermethode verzichten⁶⁾.

Im Anschluß an die besprochenen Permanganattitrationsen sei auch noch der maßanalytischen Bestimmung des Mangans nach Guyard⁷⁾ gedacht. Die Methode beruht darauf, daß, gemäß der Annahme von Guyard, das Kaliumpermanganat eine vollständige Fällung des Mangans als Peroxydhydrat bedingen soll, wenn es bei 80° C. auf eine stark verdünnte Manganoxydulsalzlösung einwirkt, $3\text{MnO} + \text{Mn}_2\text{O}_7 = 5\text{MnO}_2$. Während Habich⁸⁾, wie auch Morawski und Stingl⁹⁾ die Grundlage dieser Methode für richtig halten¹⁰⁾,

¹⁾ Ebenso wirkt Manganosulfat beschleunigend bei der langsamen Reaktion zwischen Ozon und Wasserstoffperoxyd, wie Inglis gefunden hat, Journ. Chem. Soc. 83 (1908) 1010. Bezüglich der Bedeutung des Manganosulfats für die Keimungsperiode bei der Reaktion zwischen Kaliumpermanganat und Wasserstoffperoxyd siehe Engel, Bull. Soc. Chim. Paris [3] 6 (1891) 17.

²⁾ Skrabal, Die induzierten Reaktionen, S. 35, Fußnote 2.

³⁾ Ueber die Nichtbestimmbarkeit von Wasserstoffperoxyd durch Kaliumpermanganat in Gegenwart von Persulfat siehe auch Friend, Journ. Chem. Soc. London 85 (1904) 597; Zeitschr. f. physik. Chem. [Ref.] 50 (1904) 871.

⁴⁾ Price u. Friend, Journ. Chem. Soc. 85 (1904) 1526.

⁵⁾ Carosche Säure ist Kalumpersulfat + konzentrierte Schwefelsäure.

⁶⁾ Die Zersetzung der Caroschen Säure wird ebenfalls durch Manganosulfat beschleunigt, weshalb man bei der Permanganattitration einen Sauerstoffüberschuß findet.

⁷⁾ Guyard, Chem. News 78 (1868) 292.

⁸⁾ Habich, Zeitschr. f. anal. Chem. 3 (1864) 474.

⁹⁾ Morawski u. Stingl, Ebenda 18 (1879) 471.

¹⁰⁾ Nach Habich (loc. cit., Fußnote 8) liefert die Guyardsche Methode genaue Resultate, wenn die Manganlösung neutral ist. Dagegen gibt er an, daß schon eine sehr geringe Menge freier Schwefelsäure den Verbrauch merklich steigert; immerhin seien die Resultate auch dann noch brauchbar. Bei mehr freier Schwefelsäure tritt die Reaktion dagegen nach Habich nicht

hat Volhard¹⁾ den Beweis für die Unzuverlässigkeit derselben in ihrer ursprünglichen Form erbracht und sie zugleich in einer Weise modifiziert, die ihr einen solchen Grad von Genauigkeit gibt, daß sie Haswell²⁾ als die beste Manganbestimmung bezeichnet. Der Grund der Unzuverlässigkeit des alten Guyardschen Verfahrens ist der, daß der Manganperoxydniederschlag, infolge der Neigung mit dem Manganoxydul ein Salz zu bilden, je nach den Umständen wechselnde Mengen Manganoxydul enthält. Diese störende Salzbildung mit dem Manganoxydul läßt sich erheblich reduzieren, wenn man ein anderes stark basisches, nicht oxydierbares Metalloxyd, z. B. des Calciums, Magnesiums, Bariums oder Zinks, hinzufügt. Um eine völlige Hinderung der Mitfallung des Manganoxyduls, wie Volhard glaubte, handelt es sich dabei freilich nach den Untersuchungen von Schoffel und Donath³⁾ nicht. Diese Forscher haben daher vor-

mehr ein, und noch empfindlicher wäre die Reaktion gegenüber freier Salzsäure. McIntosh, Chem News 50 (1884) 75, gibt an, daß bei Anwesenheit von Salzsäure etwas zu wenig Mangan gefunden werde, während Eisen und organische Stoffe die Resultate nicht beeinflussen. Nach Habich ist die Guyardsche Methode in Gegenwart von Eisenoxyd oder Chromoxyd unbrauchbar, Nickeloxydul, Kobaltoxydul, Zinkoxyd, Tonerde und Kalk beeinträchtigen dagegen die Resultate nicht. Zu den obigen Äußerungen ist jedoch zu bemerken, daß nach Volhard die Einwirkung des Kaliumpermanganats auf Manganoxydulsalze keineswegs durch freie Säure verhindert wird. Bei einem beträchtlichen Säurezusatz tritt nur eine Verlangsamung der Ausfällung ein. Dagegen verhindern schon Spuren organischer Stoffe die Titrierung in neutraler Lösung, da diese Stoffe das Zusammenballen des gebildeten Peroxyds und die Klärung der Flüssigkeit unmöglich machen. Dabei empfiehlt Volhard, etwas Salpetersäure zuzusetzen, da diese Säure weniger verzögert als Schwefelsäure. Ebenso wirkt Eisenoxydhydrat je nach seiner Menge ganz oder partiell fällungsverhindernd auf das Superoxyd. Durch einen großen Säureüberschuß läßt sich (bei vollständiger Fällungsverhinderung) dann jedoch eine Verbindung von Eisenoxyd und Manganperoxyd zum Ausfall bringen [siehe Hannay, Chem News 36 (1877) 212]. Unter allen Umständen ist es dabei nach Volhard notwendig, vor der Titrierung des Mangans mit Kaliumpermanganat das Eisen zu entfernen, wozu der genannte Forscher Zinkoxyd benutzt.

¹⁾ Volhard, Ann. Chem. 198 (1879) 318, 340, Beil. d. chem. Ges. 12 (1879) 2175.

²⁾ Haswell, Dinglers polyt. Journ. 235 (1880) 387. Von Haswell, Repert. d. anal. Chem. 2 (1882) 84, stammt auch eine volumetrische Bestimmungsmethode des Quecksilbers mittels Kaliumpermanganat, bei welcher das Quecksilber durch die äquivalente Menge Eisen gemessen wird.

³⁾ Schoffel u. Donath, Monatsb. f. Chem. 7 (1886) 639; Stahl u. Eisen 7 (1887) 80; siehe auch über die maßanalytische Bestimmung des Mangans mittels Kaliumpermanganat die ältere Publikation von Donath und Schoffel, Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 31 (1888) 229, und eine neue Arbeit von Donath,

geschlagen, nicht das Chamäleon zur Mangansalzlösung, sondern umgekehrt die letztere zu heißer, überschüssiger Chamäleonlösung zu setzen¹⁾ und den Permanganatüberschuß mit arseniger Säure zurückzutitrieren. Das Zinkoxyd wird erst unmittelbar vor der Rücktitration zugefügt, wenn man eine vollige Uebereinstimmung zwischen dem theoretischen und dem empirischen Chamäleonäquivalenten erzielen will²⁾.

An dem gleichen Uebelstande wie die oxydimetrische Bestimmung des Eisens leidet diejenige des Titans³⁾. Bringt man eine salzsaure Permanganatlösung mit der Titanlösung zusammen, so tritt hier ebenfalls der bekannte Chlorgeruch auf⁴⁾.

Auch bei der maßanalytischen Bestimmung des Urans mittels Chamäleonlösung liegen völlig analoge Verhältnisse vor. Follenius⁵⁾ hat zuerst, veranlaßt durch die Ähnlichkeit, welche das Uranoxydul in vieler Hinsicht mit dem Eisenoxydul aufweist, untersucht, ob bei der Titrierung von Uranoxydulsalzen in salzsaurer Lösung nach dem Verfahren von Belohoubek⁶⁾ ähnliche Anomalien auftreten wie bei der Permanganattitrierung des Eisenchlorids nach Marguerite. Dies war tatsächlich der Fall. Follenius stellte fest, „daß die Entfärbung der Chamäleonlösung nicht durch die Oxydation des Oxyduls allein, sondern auch durch die Zersetzung derselben mittels Salzsäure unter Chlorentwicklung erfolgt.“ Sobald Salzsäure in erheblichen Mengen zugegeben war, konnte selbst bei großer Verdünnung diese Nebenreaktion konstatiert werden, welche durch den Mehrverbrauch an Permanganat zu viel zu hohen Uranwerten führt. Dagegen sind

Chem.-Ztg. 34 (1910) 437; Stahl u. Eisen 30 (1910) 700, sowie diejenigen von M. Fischer, Zeitschr. f. anal. Chem. 48 (1909) 751, und Deiss, Chem.-Ztg. 34 (1910) 287. Die von Deiss angegebene Methode stimmt in den prinzipiell wichtigen Punkten völlig mit dem von Donath und Schöffel in den Jahren 1886 und 1887 (loc. cit.) publizierten und von Donath während 22 Jahren praktisch erprobten Verfahren überein.

¹⁾ Damit das mitgefällte Oxydul in Peroxyd verwandelt wird, vgl. Repert. d. anal. Chem. 3 (1888) 837; Meineke, Ber. d. chem. Ges. 16 (1889) 8074.

²⁾ Ist Eisensalz zugegeben, so empfehlen Schöffel und Donath von Anfang an Zinkoxyd zuzugeben und statt des theoretischen einen empirischen Mangantiter anzusetzen.

³⁾ Pissani, Compt. rend. 59 (1864) 298.

⁴⁾ Ueber die hier zugrunde liegenden Vorgänge siehe die Untersuchung von Manchot und Richter, Ueber die Autoxydation des dreiwertigen Titans, Ber. d. chem. Ges. 39 (1906) 820, 488.

⁵⁾ Follenius, Zeitschr. f. anal. Chem. 11 (1872) 179.

⁶⁾ Belohoubek, Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 99 (1886) 281.

die Resultate brauchbar, wenn man die bei der maßanalytischen Bestimmung des Eisens erprobte Arbeitsweise in Anwendung bringt. Nach Cl. Zimmermann¹⁾ gelingt es, durch Ausschluß der Luft bei der Titration und durch Zusatz von Mangansulfat durchaus richtige Uanwerte zu erhalten²⁾. Dieselbe Methode wie Zimmermann beim Uran hat endlich van der Pfordten mit gutem Erfolg für die Bestimmung von Molybdänverbindungen³⁾, sowie zur Bestimmung der Wolframsäure⁴⁾ angewandt. Den genannten Vorgängen an die Seite zu stellen ist die Induktion, welche nach Blanchard⁵⁾ die Reaktion Ammonsalz-Permanganat durch die Reaktion salpetrige Säure-Permanganat erfährt, sowie die Aktivierung der Chromsäure gegenüber Weinstensäure⁶⁾, wenn sich Eisenoxydul in der nährlichen Flüssigkeit oxydiert, und die Induktion der Reaktion zwischen Chromsäure und Manganoxydul vermittelt der Oxydation der phosphorigen Säure durch Chromsäure⁷⁾.

Ferner ist hier zu nennen der Mehrverbrauch an Permanganat bei der titrimetrischen Bestimmung des Formaldehyds und der Ameisensäure in saurer Lösung⁸⁾.

An dieser Stelle sei auch noch der von Skrabal⁹⁾ erwähnten interessanten Uebertragungskatalyse durch zweiwertiges Mangan bei der Oxydation von Oxalsäure durch Jod gedacht.

Unter geeigneten Bedingungen verläuft die Reaktion: Mangansalz + Jodon = Manganosalz + Jod von rechts nach links, und das Manganosalz liefert mit der Oxalsäure Manganosalz und Kohlensäure.

¹⁾ Cl. Zimmermann, Ann. Chem. 213 (1882) 285.

²⁾ Zimmermann verfährt in der Weise, daß er erst die Uanoxydverbindung mit Zink und Salzsäure bis zur Rotfärbung der Lösung reduziert. Dann bringt er in eine Porzellanschale Chamäleonlösung im Ueberschuß, um das gebildete „Uansubchlorid U_2Cl_4 “ zu oxydieren. In diese Flüssigkeit gießt man die heiße reduzierte Lösung ein, entfernt den Ueberschuß an Chamäleon mit Ferrisulfatlösung, die auf die Chamäleonlösung gestellt ist und titriert wieder mit Kaliumpermanganat bis zur schwachen Rotung.

³⁾ van der Pfordten, Zeitsch. f. anal. Chem. 23 (1884) 420.

⁴⁾ Derselbe, Münchener Inaug.-Dissert., Gießen 1883, Ann. Chem. 222 (1884) 137; Ber. d. chem. Ges. 16 (1883) 508.

⁵⁾ Blanchard, Zeitsch. f. physik. Chem. 41 (1902) 681.

⁶⁾ Kessler, Zeitsch. f. anal. Chem. 21 (1882) 381.

⁷⁾ Derselbe, Ebenda 21 (1882) 381.

⁸⁾ Großmann u. Aufrecht, Ebenda 39 (1906) 2455; Skrabal u. Preisb, loc. cit., siehe ferner Vanino u. Seitter, Zeitsch. f. anal. Chem. 40 (1901) 587; Treadwell, Handbuch d. anal. Chem., 2. Aufl., 2 (1903) 484.

⁹⁾ Skrabal, Zeitsch. f. anorg. Chem. 42 (1901) 80.

Durch Belichtung und durch passende Variation der Azidität gelingt es, die beiden Stufen der Reaktion zeitlich voneinander zu trennen.

Beschleunigend wirkt Manganosalz außerdem bei der von Vernon Harcourt¹⁾ studierten Oxydation der Oxalsäure mittels Chromsäure, welche der Permanganatoxydation völlig an die Seite zu stellen ist²⁾, bei der Permanganatoxydation der Weinsäure, welche Krutwig³⁾ untersucht hat, sowie in kolloidaler Form nach Trillats Versuchen⁴⁾ bei der Oxydation von Hydrochinon, Gallussäure und anderen organischen Verbindungen, wobei das zweiwertige Mangan in vierwertiges übergeht.

Ferner ist die von Vernon Harcourt⁵⁾ beobachtete Oxydation von einer reichlich salzsäurehaltigen Stannochloridlösung durch den Luftsauerstoff, die zugleich mit der Oxydation durch Kaliumpermanganat verläuft, wahrscheinlich auch auf das entstandene Manganchlorür zurückzuführen.

Vor Vernon Harcourt hatten schon Lenssen und Löwen-

¹⁾ Vernon Harcourt, Report Brit. Assoc. 1864, Notes and abstracts 28.

²⁾ Hierher gehört auch das schon anlässlich der Stellungnahme von Berezilius zu den Erklärungsversuchen der Katalyse angeführte Beispiel von Mercer, wonach Manganchlorür die Zersetzung von Oxalsäure durch Salpetersäure bewirkt, welche Beobachtung in der Literatur Villiers, Compt. rend. 124 (1897) 1849, zugeschrieben wird; vgl. Jorissen u. Reichel, Zeitschr. f. physik. Chem. 31 (1899) 148. Villiers hat auf diese Weise auch Traubenzucker und Rohrzucker oxydiert und hat diese Methode zur Zerstörung organischer Substanz bei toxikologischen Untersuchungen vorgeschlagen [Villiers, Compt. rend. 124 (1897) 1457] an Stelle des Fresenius-Baboschen Verfahrens (mittels Kaliumchlorat und Salzsäure siehe Fresenius, Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse, 16. Aufl., S. 497). Es ist der letztgenannte Vorschlag Villiers von Kippenberger, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. 1 (1892) 688, nachgeprüft worden. Es ergab sich, daß zur vollständigen Zerstörung der organischen Substanz immer noch Kaliumchlorat hinzugefügt werden muß. Dagegen empfiehlt Kippenberger, zu dem mit Salzsäure versetzten Untersuchungsmaterial eine Messerspitze MnO_2 oder $MnCl_2$ zu setzen und in gewohnter Weise mit $KClO_4$ zu behandeln. Durch den Mangansatz wird eine erhebliche Beschleunigung der Reaktion erzielt. Siehe über die Rohrzucker-oxydation auch Deutsche Zuckerindustrie 23 (1898) 518; siehe dort zitiert Moissan. Ebenso wirkt Mangansalz (auch in der Kälte) chlorübertragend auf Benzol und Toluol, weswegen Villiers die Mangansalze als „mineralische Fermente“ bezeichnet.

³⁾ Krutwig, Zeitschr. f. physik. Chem. 2 (1888) 794.

⁴⁾ Trillat, Eigenschaften kolloidaler Lösungen organischer Manganverbindungen, Bull. Soc. Chim. 31 (1904) 811.

⁵⁾ Vernon Harcourt, Report Brit. Assoc. 1862, Transact. S. 43.

thal¹⁾ die Beschleunigung der Oxydation von Stannochlorid mittels Kaliumpermanganat und Chromsäure wahrgenommen, eine Beschleunigung, welche sie auch bei der Oxydation von schwefliger Säure durch den Luftsauerstoff bestätigt fanden²⁾

Möglicherweise liegt den eigentümlichen Beobachtungen von Viktor Meyer und v. Recklinghausen³⁾ bei der Oxydation von Wasserstoff und Kohlenoxyd durch Kaliumpermanganat in saurer Lösung ebenfalls eine Induktionsercheinung⁴⁾ zugrunde von ähnlicher Art wie bei den im vorigen besprochenen Permanganatreaktionen⁵⁾.

Die genannten Forscher zeigten nämlich, daß beim Schütteln einer sauren Lösung von Kaliumpermanganat mit Wasserstoff oder Kohlenoxyd, zugleich mit der Oxydation dieser Gase, aus der Permanganatlösung Sauerstoff entwickelt wird und zwar bis zum zehnfachen Betrage von demjenigen, welchen das Permanganat für sich allein unter denselben Bedingungen zu geben vermag.

Sobald jedoch ein bestimmter Partialdruck des Sauerstoffs erreicht ist, läßt sich die Gasentwicklung bei den Schüttelversuchen nicht mehr weiter treiben, und wenn die Flüssigkeit von Anfang an mit Sauerstoff geschüttelt wird, findet sogar beinahe keine Zersetzung des Permanganats statt. Läßt man dagegen das Reaktionsgemisch ruhig in geschlossenem Rohre stehen, so schreitet die Sauerstoffentwicklung weiter fort. Auch ist die Größe der Gefäße von Einfluß, indem sich das merkwürdige Resultat ergeben hat, daß der Wasserstoff in kleinen Flaschen rasch von Kaliumpermanganat aufgenommen wurde, nur langsam dagegen in größeren Gefäßen.

¹⁾ Lessen u. Löwenthal, Journ. f. prakt. Chem. 76 (1859) 484.

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. 86 (1862) 198.

³⁾ Viktor Meyer u. v. Recklinghausen, Ber. d. chem. Ges. 29 (1896) 2549; Viktor Meyer, Ueber die langsame Oxydation von Wasserstoff und Kohlenoxyd, Verhandl. d. Ges. d. Naturforscher u. Aerzte 1897, S. 107.

⁴⁾ Viktor Meyer und v. Recklinghausen sehen die Wirkung von Wasserstoff und Kohlenoxyd jedoch nicht als eine katalytische an, sondern denken an eine ähnliche Erklärung wie diejenige, welche van't Hoff für langsame Oxydationen herangezogen hat. Durch die Annahme, daß der Sauerstoff in zwei elektrisch verschiedenen Spaltungsteilen angreift, würde nach Viktor Meyer der Tatsache Rechnung getragen, daß nicht nur Wasserstoff und Kohlenoxyd oxydiert werden, wie dies auch in neutraler oder alkalischer Lösung der Fall ist, sondern daß außerdem freier Sauerstoff von der sauren Permanganatlösung entwickelt wird.

⁵⁾ Wasserstoff und Kohlenoxyd sind ja gerade so gut Reduktionsmittel wie Ferrosalze und Oxalsäure.

Zu den induzierten Oxydationen gehört des weiteren die eigenartige Darstellung der Kupfersäure, welche Brauner und Kuzma¹⁾ aufgefunden, nachdem vorher Moser²⁾ nach sieben anderen Methoden nur negative Resultate erhalten hatte. Das den Tellurniederschlägen hartnäckig anhaftende Kupfer geht in die gesuchte Verbindung über, wenn man die tellurige Säure der Oxydation mit Ammoniumpeisulfat unterwirft. Für sich allein vermag dagegen das Kupfer nicht in Kupfersäure überzugehen.

Ferner fallen induzierte Oxydationen möglicherweise bei der Abwässerreinigung in Betracht, wenigstens hat Kröhnke³⁾ neben der Mikroorganismen-tätigkeit den oxydierenden Einfluß des Luftsauerstoffs bei Gegenwart der „katalytisch“ wirkenden Schlackenteile ins Auge gefaßt. Bei fermentativen Reaktionen kommen ebenfalls Induktionserscheinungen vor. So teilt die Glukose, wie auch die Maltose und Lavulose der in reinem Zustand unvergärbaren Galaktose die Fähigkeit, zu vergären, mit. Schon eine Beimengung der Glukose zu Galaktose von nur 3% genügt nach Bourquelot⁴⁾, um die letztere gähungsfähig zu machen, und ein höherer Glukosegehalt kürzt den Verlauf der Gärung entsprechend ab⁵⁾. Dieselbe Uebertragung der eigenen Gähungsfähigkeit vermag die Glukose auch gegenüber den Pentosen zu zeigen. Wie Külz und Vogel⁶⁾ nachgewiesen haben, lassen sich daher Dextrose und Pentosen im Hain nicht durch Vergärung mit Bierhefe trennen, da die letzteren mitvergärt werden.

Bei den bisher besprochenen induzierten Reaktionen war es im allgemeinen, bis zu einem bestimmten Grade wenigstens, möglich, zwischen einer primären und einer sekundären Reaktion zu unterscheiden. Die Oxydation der schwefligen Säure z. B. zog die Oxydation der arsenigen Säure nach sich; aktive Substanz (schweflige Säure) und passive Substanz (arsenige Säure) waren nicht imstande ihre Rollen zu vertauschen.

¹⁾ Brauner u. Kuzma, Ber. d. chem. Ges. 40 (1907) 3362

²⁾ Moser, Zeitschr. f. anorg. Chem. 54 (1907) 119

³⁾ Kröhnke, Zeitschrift. Das Wasser, 1903, Heft 6

⁴⁾ Bourquelot, Compt. rend. 106 (1888) 288.

⁵⁾ Immerhin gelingt eine Trennung von Dextrose und Galaktose auch durch Gärung, wenn man sich besonderer Hefearten bedient. Thomas, Compt. rend. 134 (1902) 610; siehe auch Dienert, Ann. Inst. Pasteur 14 (1900) 141, gelang die Trennung der beiden Zucker im Zersetzungsgemisch, das man bei der Hydrolyse des Milchsüßkorns erhält, indem er mit dem *Saccharomyces Ludwigii* vergärt. Dieser Pilz greift nur die Glukose, nicht aber die Galaktose an.

⁶⁾ Külz u. Vogel, Zeitschr. f. Biol. 32 (1895) 185.

Demgegenüber stehen nun die Fälle einer „gegenseitigen Induktion“, wo sich durch wechselseitige Einwirkung zwei oder mehrere Reaktionen in völlig ebenbürtiger Weise beeinflussen.

Für sich allein würde die Geschwindigkeit beider Vorgänge nur gering sein:



Sobald sich jedoch die Reaktionen nebeneinander in derselben Lösung vollziehen, verlaufen sie mit erheblicher Geschwindigkeit gemäß dem Schema:



Da also der Körper B in gleichem Maße für die Reaktion zwischen A und C notwendig ist wie die Substanz C für die Reaktion zwischen A und B, so fällt der Unterschied zwischen Induktor und Akzeptor dahin.

Zwischen diesem einen Extrem einer vollen Äquivalenz der beteiligten Vorgänge und dem anderen soeben erwähnten Extrem der einseitigen Induktion findet sich nun eine kontinuierliche Folge von Zwischenzuständen, bei welchen die eine der induzierenden Reaktionen bald mehr, bald weniger dominiert, so daß es häufig kaum zu entscheiden ist, welcher Kategorie ein gekoppelter Vorgang prinzipiell zugeteilt werden soll.

So ist zwar sicher, daß die durch ammoniakalische Kupferoxydlösung als solche hervorgerufenen Oxydationen, wie diejenige gleichzeitig anwesender schwefliger Säure, sekundärer Natur sind, induziert durch die sich oxydierende ammoniakalische Kupferoxydullosung. Diese Oxydation repräsentiert aber selbst ebenfalls eine gekoppelte Reaktion, indem sich sowohl Ammoniak als Kupfer oxydieren, und hier ist es nicht leicht, eine Entscheidung über die Art der vorliegenden Induktion zu treffen.

Eine gegenseitige Induktion liegt zweifellos vor, da die Oxydation beider Komponenten eine starke Begünstigung einführt, sobald sie zum gemeinsamen Reagens vereinigt werden; aber nichtsdestoweniger gewinnt man den Eindruck, daß die Kupferoxydation als der primäre Vorgang anzusprechen sei, wie sich auch die Kupferkomponente, für sich genommen, unter Bedingungen oxydiert, bei welchen sich eine Oxydation von Ammoniak allein mit unmeßbar geringer Geschwindigkeit vollzieht.

Zu ebensolchen klassifikatorischen Unsicherheiten geben manche

Induktionen Anlaß, bei welchen schweflige Säure beteiligt ist; denn so klar die Verhältnisse bei der Arsensäureinduktion liegen, so verwischt werden sie, sobald man als Akzeptor gewisse Oxydulsalze anwendet.

Manganoxydulsalzlösungen z. B. werden, wie wir gesehen haben, bei Gegenwart von schwefliger Säure in Manganperoxyd übergeführt, und gemäß der Auffassung von Liebig (loc. cit.) wäre die Schwefligsäureoxydation der primäre, die Oxydation des Mangansalzes der sekundäre Vorgang. Aber auch das Gegenteil ist richtig, indem nach Lothar Meyer und Binnecker¹⁾ das Manganosulfat die Oxydation der schwefligen Säure durch den Luftsauerstoff zu beschleunigen vermag. Hier liegt also das typische Beispiel einer „gegenseitigen Induktion“ vor, bei welcher von einer primären oder sekundären Reaktion nicht mehr gesprochen werden kann.

Ähnlich den Manganosalzen verhält sich vor allem auch Kupfersulfat²⁾, wie dies Rößler³⁾, sowie Lothar Meyer und Binnecker⁴⁾ zeigten; während die schweflige Säure in Schwefelsäure übergeht, liefert das Kupfersulfat in konzentrierter Lösung „das unlösliche rote Chevreulsche Oxydoxydul $\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_6$ “; in verdünnter Lösung bildet sich dagegen „grünes lösliches Salz, welches unter Abscheidung von einem Teil des Kupfers im metallischen Zustand wieder Vitriol bildet“⁵⁾.

Zu den gegenseitigen Induktionen rechnet Skrabal⁶⁾ auch das von Liebig erwähnte Verhalten von Bleiperoxyd oder Braunstein gegenüber Wasserstoffperoxyd in saurer Lösung, welches Schönbein⁷⁾ als „gegenseitige Katalyse“ bezeichnet hat⁸⁾.

Hierhergehörige Erscheinungen hat feiner Le Bon⁹⁾ beobachtet. Er fand, daß reines Quecksilber, welches sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht oxydiert, diese Fähigkeit erlangt, wenn in ihm Spuren

¹⁾ Lothar Meyer u. Binnecker, Ber. d. chem. Ges. 20 (1887) 3058.

²⁾ Noch kräftiger wirken Kupferchlorid und Chlorür, schwacher dagegen Oxyd, Hydrat und Metall.

³⁾ Rößler, Dinglers polyt. Journ. 242 (1861) 285.

⁴⁾ Lothar Meyer u. Binnecker, loc. cit.

⁵⁾ In verdünnter Lösung wirkt Kupfer als vollkommener Katalysator, der für die Schwefligsäureoxydation einen ganz spezifischen Charakter zu tragen scheint.

⁶⁾ Skrabal, Die induzierten Reaktionen, 1908, S. 9 u. 10.

⁷⁾ Schönbein, Ann. d. Physik [2] 181 (1858) 265.

⁸⁾ Brodie, Ann. d. Physik [2] 190 (1863) 294.

⁹⁾ Le Bon, Ueber die Modifizierung der chemischen Eigenschaften einiger einfacher chemischer Körper durch Hinzufügen von sehr kleinen Mengen fremder Stoffe, Compt. rend. 131 (1900) 708.

von Magnesium gelöst werden¹⁾. Das Magnesium aber besitzt seinerseits das Vermögen, sich zu oxydieren und Wasser zu zersetzen, sobald in ihm Spuren von Quecksilber enthalten sind²⁾. Vielleicht steht damit die von Charlotte Roberts und Luise Brown³⁾ konstatierte Tatsache in Beziehung, daß Magnesium nicht auf ausgekochtes destilliertes Wasser einwirkt, wohl aber auf gewöhnliches (aus welchem sich Verunreinigungen auf dem Magnesium niederschlagen können). Unter den Aktivatoren des Magnesiums ist vor allem das Platinchlorid zu nennen. Eine Spur desselben genügt nach Ballo⁴⁾, um eine sofortige Wasserzersetzung zu verursachen. Aber auch andere Salze besitzen eine stark aktivierende Wirkung. So fand Lemoine⁵⁾ eine starke Wasserstoffentwicklung bei Lösungen von Magnesiumsalzen, auf welche Magnesium einwirkt, und Mouraour⁶⁾ konstatierte dasselbe bei vielen Ammonsalzen⁷⁾, sowie bei Lösungen von Natriumacetat, Soda, borsaurem Natrium, Alaun und Chlomalaun, während Seignettesalz, Natriumnitrit, Phosphat, Thiosulfat, Kalium-, Barium-, Strontium- und Calciumchlorid nur eine sehr schwache Wasserzersetzung verursachen.

Analoge Verhältnisse wie beim Magnesium liegen beim amalgamierten Aluminium vor⁸⁾. Daß sich Aluminium beim Reiben mit

¹⁾ Selbst Luft scheint in Gemeinschaft mit Wasser instande zu sein, das Quecksilber anzugreifen; denn Macaluso, *Repert. d. Physik* 19 (1888) 801, konstatierte eine Veränderung des Quecksilbers in feuchter Luft, während trockene, reine Luft, ebenso wie reines Wasser für sich allein einen Einfluß auf das Quecksilber nicht besitzt. Luft, wie auch Wasser befähigen ferner Chlornasserstoff und Schwefelwasserstoff, das Quecksilber anzugreifen. Ist Luft zugegen, so kommt es zu einer echten chemischen Umsetzung, indem sich aus Salzsäure, Sauerstoff und Quecksilber Sublimat und Wasser bildet, bzw. bei Anwendung von Schwefelwasserstoff Quecksilbersulfid und Wasser [Berthelot, *Compt. rend.* 125 (1897) 746].

²⁾ Die wasserzetzende Wirkung des Magnesiumamalgams benutzen Evans und Fetsch, *Journ. Amer. Chem. Soc.* 26 (1904) 1158, und Evans und Fy, *Ebenda* 26 (1904) 1161, zur Darstellung von absolutem Alkohol. Die bei der Wasserzersetzung stattfindende Wasserstoffentwicklung haben Fleck und Basset, *Ebenda* 17 (1895) 789, herangezogen, um mittels Magnesiumamalgam in neutraler Lösung Blausäure in Methylamin zu verwandeln.

³⁾ Charlotte Roberts u. Luise Brown, *Einwirkung von metallischem Magnesium auf wässrige Lösungen*, *Journ. Amer. Chem. Soc.* 25 (1903) 801.

⁴⁾ Ballo, *Bei. d. chem. Ges.* 16 (1883) 694.

⁵⁾ Lemoine, *Compt. rend.* 129 (1899) 291.

⁶⁾ Mouraour, *Ebenda* 130 (1900) 140.

⁷⁾ Fluorammonium ist wirkungslos.

⁸⁾ Siehe auch darüber im Kapitel. *Physikalische Faktoren in der Katalyse*, S. 445, 446.

Quecksilber oxydiert, ist 1874 von Jehn¹⁾ festgestellt und 1878 von Henze²⁾ bestätigt worden. Diese leichte Oxydation, der das Aluminium auch schon nach der Berührung mit Quecksilbersalzlösung anheimfällt, hat Richards³⁾ veranlaßt, vor dem Gebrauch der Aluminiumspatel beim Arbeiten mit Quecksilberverbindungen zu warnen. Als Reduktionsmittel ist das Aluminiumamalgam⁴⁾ mit gutem Erfolg von Wislicenus und Kaufmann⁵⁾ zur Reduktion von alkoholischen und ätherischen Lösungen von Nitroverbindungen, ungesättigten Kohlenstoffkernen, Ketonen, Laktone, Diazoverbindungen usw. angewandt worden. Auch sind die negativen Versuche von Michaud⁶⁾ als eine Folge von Induktionswirkungen anzusehen. Im Gegensatz zu seiner Erwartung wurde die Beständigkeit des Ammoniumamalgams durch die Gegenwart elektronegativer Metalle erheblich herabgesetzt.

Es gehören in dieselbe Rubrik auch die langsamen Veränderungen, welche kupferhaltige Legierungen beim Kontakt mit Luft und Alkalichloriden erleiden, Veränderungen, welche bei der Beurteilung von Altertumsfunden berücksichtigt werden müssen⁷⁾, die rasche Zerstörung des Eisens an Eisenbahnbrücken⁸⁾ und überhaupt das Rosten des Eisens unter dem Einfluß verschiedener Lösungen⁹⁾, sowie die Wirkung von Salzlösungen auf Zink¹⁰⁾, Blei¹¹⁾ und andere Me-

¹⁾ Jehn, Ber. d. chem. Ges. 7 (1874) 1498.

²⁾ Henze, Dingle's polyt. Journ. 227 (1878) 277.

³⁾ Richards, Chem. News 74 (1896) 30.

⁴⁾ Die Darstellung geschieht in der Weise, daß entöltes Aluminiumfeilspäne mit Natronlauge bis zur starken Wasserstoffentwicklung angesetzt, hierauf mit Wasser oberflächlich abgespült und dann 2 Minuten mit $\frac{1}{2}\%$ iger Sublimatlösung behandelt werden. Nach mehrmaliger Wiederholung der Operation (um den zuerst entstandenen schwarzen Schlamm zu entfernen) wäscht man das Amalgam schnell mit Wasser, Alkohol und Äther und konserviert es unter Petroläther. In anderer Weise verfährt Biernacki, Ann. d. Physik [8] 50 (1896) 664, zur Darstellung des Aluminiumamalgams. Er verbindet den Aluminiumdraht mit dem einen Ende einer galvanischen Batterie, den anderen Pol bringt er direkt in Quecksilber. Die Wärme der auftretenden Fünkchen beschleunigt die Amalgamierung. Ein derartig aktivierter Draht bildet in feuchter Luft große, weiße Büschel von Tonerde.

⁵⁾ Wislicenus u. Kaufmann, Ber. d. chem. Ges. 28 (1895) 1923.

⁶⁾ Michaud, Bemerkungen über die Beständigkeit des Ammoniumamalgams, Amer. Chem. Journ. 16 (1894) 488.

⁷⁾ Berthelot, Ann. Chim. Phys. [7] 22 (1901) 457.

⁸⁾ Kent, Dingle's polyt. Journ. 218 (1875) 257.

⁹⁾ Wagner, Ebenda 218 (1875) 70.

¹⁰⁾ Synders, Ber. d. chem. Ges. 11 (1878) 936, hat die Ansicht ausgesprochen, daß dieser Einfluß ein galvanischer sei und dafür ins Feld geführt,

talle¹⁾. Gegenseitige Induktionen sind gerade bei den Legierungen von großer Wichtigkeit, und zwar dürfte am verbreitetsten die Erscheinung der induzierten Löslichkeit sein.

Ähnlich wie der Schmelzpunkt einer Legierung von zwei oder mehr Metallen häufig tiefer liegt als derjenige des niedrigst schmelzenden Metalls, so findet auch in bezug auf die Löslichkeit der Metalle in Säuren eine gegenseitige Beeinflussung statt. Man denke nur z. B. daran, daß sich chemisch reines Zink in verdünnten Säuren nur äußerst langsam löst²⁾, unreines Zink dagegen, selbst wenn es nur Spuren von anderen Metallen enthält³⁾, einer raschen Lösung anheimfällt, oder an die Bedeutung der Verunreinigung des Zinks mit anderen

daß Spuren von Platinchlorid, Kupfarchlorid oder Silber (Jahresber. d. Chem. 1853, 366] die Wasserzersetzung durch Zink unter dem Einfluß von Ammonsalzen sehr beschleunigen. Ueber den intensiven Angriff des Zinks durch Meerwasser siehe Jahresber. d. Chem. 1856 788, 1874, 817

¹⁾ Pappenheim, Die bleiernen Utensilien für das Hausgebrauchswasser, Berlin 1868, Balard, Jahresberichte über die Leistung der chemischen Technik, 1874, S. 817.

²⁾ Siehe Post, Ueber die Wasserzersetzung durch gelöste Salze, Dissertation, Groningen 1872, S. 23, und Loim, Jahresber. d. Chem. 1865, 124. Es handelt sich um Chloride der Alkalien und Erdalkalien, sowie um Ammonsalze.

³⁾ Vorausgesetzt, daß auch die Säure rein ist und vor der Einwirkung auf das Zink längere Zeit gekocht wurde. Auch ist die Oberflächenbeschaffenheit des Zinks von Einfluß. Je glatter die Oberfläche ist, desto geringer ist die Lösungsgeschwindigkeit. Unter den Verunreinigungen der lösenden Schwefelsäure wirken nach Pullinger, Journ. Chem. Soc. London 57, 815, besonders oxydierende Agentien auflösungsbegünstigend, z. B. Salpetersäure, Wasserstoffperoxyd, der Elektrolyse unterworfenen Schwefelsäure. Diese Substanzen wirken nach Pullinger möglicherweise dadurch, daß sich Ueberschwefelsäure als spezifischer Katalysator der Auflösung bildet. Umgekehrt wird die Lösung durch reduzierende Agentien, die keinen Schwefel enthalten, wie Jodwasserstoff, nahezu vollständig verhindert. Siehe auch die Abhandlung von Selmi, Ueber den Einfluß verschiedener Salze auf die Beschleunigung und Verzögerung der Lösung des Zinks in Schwefelsäure [Gaz. chim. ital., Ref. 11 (1881) 253]. Danach beschleunigen die Sulfate des Magnesiums, Eisens und Mangans, während die Sulfate des Aluminiums und Kaliums verzögern.

⁴⁾ Ball, Chem. News 68 (1893) 184, empfiehlt als lösungsbeschleunigenden Zusatz das Kobaltnitrat. Aus der Lösung schlägt sich metallisches Kobalt auf dem Zink nieder. Analog verhalten sich Nickelsalze. Lockemann, Zeitschr. f. angew. Chem. 18 (1905) 416, 19 (1906) 1362, sowie Mai u. Huitt, Zeitschr. f. anal. Chem. 43 (1904) 557, aktivieren das Zink mit Kupfersulfat bei der Marshschen Arsenprobe. Gautier, Ann. Chim. Phys. [5] 8 (1876) 384, zieht Platinchlorid vor.

Metallen bei den Verwendungen des Zinkstaubes¹⁾, sowie an die Methoden von Czerwek²⁾ zur Trennung von Antimon und Zinn mit Hilfe der Löslichkeit der Zinnantimonlegierungen in Salpetersäure und Weinsäure. Eine Lösungsbegünstigung von seiten des Antimons wie des Arsens haben auch Millon und Morin³⁾ konstatiert bei ihrer Methode, das käufliche Zinn durch Lösen in rauchender Salzsäure auf seine Reinheit zu prüfen⁴⁾.

Wie Mc Ilhing⁵⁾ gefunden hat, gelangt ferner das Gold, welches sich weder in Eisenchlorid noch in Salzsäure meßbar löst, eine Löslichkeit in Salzsäure, wenn dieselbe Spuren von Eisenchlorid enthält, und zwar wurde bis 60mal so viel Gold gelöst, als Eisen vorhanden war. Eine eigenartige Induktionerscheinung hat ferner Wulff⁶⁾ bei der rhythmisch-periodischen Auflösung des Chroms in Säuren beobachtet, indem beim Kontakt zweier ungleichperiodischer Chromstücke das Stück, welches eine raschere Pulsation bei der Auflösung erkennen läßt, seine Perioden auf das andere überträgt.

Andererseits vermag ein fremdes Metall unter Umständen auch die Löslichkeit eines anderen Metalls zu erniedrigen, wie z. B. bei den Passivierungerscheinungen⁷⁾ und bei der schützenden Wirkung, welche Zink auf Eisen⁸⁾ in Seewasser ausübt.

¹⁾ Bei der Ueberführung des Nitrobenzols in β -Phenylhydroxylamin, Bamberger, Ber. d. chem. Ges. 27 (1894) 1847, 1548, 28 (1895) 245; Wohl, Ebenda 27 (1894) 1432, 1815, Patentschrift D. R. P. Nr. 84188 (1895), oder Anilin, Kremer, Jahresber. d. Chem. 1863, 410, bei der Reduktion von Azofarbstoffen, Ber. d. chem. Ges. 13 (1880) 265.

²⁾ Czerwek, Zeitschr. f. anal. Chem. 45 (1906) 505.

³⁾ Millon u. Morin, Chem. News, Ref. 7/8 (1863) 196.

⁴⁾ Der sich entwickelnde Wasserstoff führt dem Zinn beigemengtes Arsen als Eisenwasserstoff fort und gibt den letzteren beim Passieren einer Goldchloridlösung an diese ab, welche allen Arsenwasserstoff zu Arsensäure oxydiert. Im Entwicklungskolben bleiben Zinn, Eisen, Zink, Blei, Kobalt und Nickel in gelöstem, Antimon und Kupfer in ungelöstem Zustande zurück.

⁵⁾ Mc Ilhing, Die Wirkung von Eisenchlorid auf metallisches Gold, Amer. Journ. Science Sill. 2 (1898) 293.

⁶⁾ Wulff, Physik. Zeitschr. 1 (1899) 81.

⁷⁾ Siehe z. B. Renard, Ueber Eisenpassivität, Compt. rend. 79 (1874) 159. Passivität beim Zinn, sowie beim Kadmium konstatierte Schön, Pharm. Zentralh. 1871, Nr. 20; Zeitschr. f. anal. Chem. 10 (1871) 291. Bei beiden Metallen war es der Kontakt mit Platin, welcher dieselben gegenüber der lösenden Wirkung von Salpetersäure (spezifisches Gewicht 1,42 resp. 1,47) unempfindlich machte. Hierbei gehört wohl auch die Tatsache, daß sich rhodiumreiches Platin, mit Blei legiert, nicht in Königswasser löst. Eine Trennung von dem mit Eisen und Ruthenium gemengten Iridium läßt sich dagegen mittels konzentrierter Schwe-

Da bei diesen zum großen Teil analytisch wichtigen Löslichkeitsbeeinflussungen elektrische Erscheinungen von Bedeutung sind¹⁾, so sind diese Wirkungen aus Zweckmäßigkeitsgründen hauptsächlich an anderer Stelle dieser Arbeit behandelt²⁾.

Es sei jedoch ausdrücklich betont, daß mit dieser Abtrennung nicht etwa die Klassifizierung Liebig's³⁾ in Frage gestellt werden soll, welcher die leichte Löslichkeit von Legierungen in Säuren⁴⁾ als Beispiel dafür anführt, daß ein Körper einen anderen fähig machen kann, „*dieselbe Veränderung zu erleiden, die er selbst erfährt*“. Denn über die Löslichkeit der Platinsilberlegierung⁵⁾ in Salpetersäure, auf

felsäure bewerkstelligen [St. Claude Deville u. Debray, Ueber das spezifische Gewicht des reinen Platins und Iridiums, Compt. rend. 81 (1875) 889]. Reines Rhodium dagegen kann durch Legieren mit viel Blei, Zink, Wismut oder Kupfer dadurch in einer in Königswasser löslichen Form erhalten werden, daß man die Legierung mit Säure behandelt, wodurch sich das Rhodium in einem äußerst fein zerteilten Zustande ausscheidet.

¹⁾ Siehe außer den a. a. O. in dieser Arbeit angegebenen Quellen: Lake, Engl. Patent vom 30. Oktober 1875 für Legierungen zum Schützen von Eisen gegen Oxydation, Korrosion usw.

²⁾ Siehe Ritthausen, Jahresber. d. Chem. 1853, 366; Millon, Ann. d. Physik [2] 66 (1845) 449; Compt. rend. 21 (1845) 37; Baereswil, Ebenda 21 (1845) 292; Mariani u. Gladstone, Ber. d. chem. Ges. 5 (1872) 299.

³⁾ Siehe das Kapitel: Physikalische Faktoren in der Katalyse, S. 437 ff.

⁴⁾ Liebig, Ann. d. Physik [2] 48 (1839) 106; Journ. f. prakt. Chem. 18 (1839) 129; Ann. Chem. 30 (1839) 250.

⁵⁾ Von den Komponenten des lebhaft in verdünnter Schwefelsäure sich lösenden Neusilbers, Kupfers, Nickels und Zinks löst sich nur das letztere leicht in Schwefelsäure.

⁶⁾ Siehe auch Cl. Winkler, Zeitschr. f. anal. Chem. 13 (1874) 371, welcher die Lösungsbegünstigung von Silber, Kupfer, Blei, Wismut und Zink auf das mit je einem dieser Metalle legierte Platin studiert und gefunden hat, daß die Löslichkeit des Platins ungefähr im umgekehrten Verhältnis zum Platinegehalt der Legierung steht, obschon sich mannigfache Abweichungen bemerkbar machen. Am deutlichsten trat die Gesetzmäßigkeit, wenn man von einer solchen sprechen kann, bei den Wismut-Platinlegierungen zutage. Im Durchschnitt fand Winkler bei den verschiedenen Metallen die folgenden Löslichkeitswerte (in Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,298) für das damit legierte Platin.

Silber	. . .	65,31 %
Kupfer	. . .	35,04 „
Blei	18,64 „
Wismut	23,66 „
Zink	. . .	18,50 „

gelöstes Platin. Für das am meisten Löslichkeitserhöhende Silber hatte Rose, Handb. d. anal. Chem., 6 Aufl. 3, 226, angegeben, daß es nur etwa 10% des

welche von der Ropp¹⁾ in unserer Zeit eine Trennungsmethode des Platins vom Gold und den anderen Platinmetallen²⁾ begründet³⁾ hat und welche früher schon Nilson, W. Perry⁴⁾ u. a. zu gleichem Zwecke benutzten, äußert sich Liebig einfach wie folgt: „Die Fähigkeit, welche das Silber besitzt, überträgt sich auf das Platin, dem sie für sich abgeht.“ In dieser Ausdrucksweise für seine Beobachtung ist gar nichts über die mögliche Ursache der Induktion⁵⁾ enthalten, und es besteht daher auch kein Grund, diese Erscheinungen nicht mehr zu den „induzierten Reaktionen“ zu rechnen, weil sich herausgestellt hat, daß bei der „Übertragung der Reaktionsfähigkeit“ elektrische Phänomene von wesentlicher Bedeutung sind. Dies gilt auch für andere physikalische Funktionen. So ist die Wärme, welche bei der Verbrennung von Wasserstoff zu Wasser entsteht, die Ursache dafür, daß sich gleichzeitig anwesender Stickstoff (welcher sich allem nicht mit Sauerstoff verbindet) zu Salpetersäure oxydiert. Nichtsdestoweniger wird man jedoch Liebig nicht unrecht geben können, welcher auch dieses Beispiel in die Klasse der induzierten Reaktionen (im Kesslerischen Sinne) verwies.

Von diesem Standpunkt aus müssen die Zersetzungen, welche

vorhandenen Platins in Lösung bringe. Dagegen betont Rose, Ebenda 6. Aufl. 1, 389, eine beträchtliche Zunahme der Löslichkeit, wenn die Legierung außerdem Gold enthalte. In rauchender Salpetersäure lösen sich außer der Kupferlegierung alle Legierungen des Platins schwieriger als in gewöhnlicher Salpetersäure. Winkler drückt sich über den Einfluß der fremden Metalle folgendermaßen aus: „Es erinnert diese Beobachtung an gewisse Erscheinungen, denen man häufig begegnet und bei welchen das Verhalten des einen Körpers mehr oder weniger bestimmend auf dasjenige des zweiten einzuwirken vermag. Man denke z. B. an die leichte Reduzierbarkeit des Manganoxids bei Gegenwart von überschüssigem Eisenoxyd, an die Verflüchtigung der Borsäure mit dem Wasserdampf, an das Niederreißen löslicher Salze durch unlösliche Niederschläge usw.“ Vgl. auch Treadwell, Lehb. d. anal. Chem. 1 (1906) 440.

¹⁾ von der Ropp, Inaug.-Dissert., Berlin 1900; Zeitschr. f. anal. Chem., Ref. 40 (1901) 482.

²⁾ Reines Iridium lost sich nicht in Königswasser, wohl aber kommt ihm diese Fähigkeit zu, wenn es mit Platin legiert ist [Treadwell, op. cit. 1 (1906) 448].

³⁾ Auch für den Nachweis sehr kleiner Mengen Gold wird dieses mit Silber legiert, und zwar gelingt die Trennung durch Salpetersäure nur bei einem ganz bestimmten Verhältnis der beiden Metalle [Treadwell, op. cit. 1 (1906) 226].

⁴⁾ Nilson, W. Perry, Engineering and mining Journ., New York, 11. Januar 1879; siehe Berg- u. Hüttenm.-Ztg. 38 (1879) 372, siehe ferner Chem. News 39 (1879) 89.

⁵⁾ Vgl. das Kapitel: Die Theorien der Katalyse, S. 47 ff

inaktive Elemente¹⁾ und Verbindungen unter dem Einfluß des Zerfalls radioaktiver Elemente²⁾ erleiden, als induzierte Reaktionen betrachtet werden. So werden Silbersalze zersetzt³⁾, Jodsäureanhydrid wird in Jod und Sauerstoff, Salpetersäure in Sauerstoff und Stickoxyde zerlegt⁴⁾ und lebendes Gewebe erfährt die schweisten Zerstörungen⁵⁾.

¹⁾ Cameron u. Ramsay, Journ. Chem. Soc. 91 (1907) 1593

²⁾ Dieser Zerfall entspricht einer monomolekularen Reaktion. Das an und für sich inaktive Thorium liefert erst das radioaktive Thorium X, das allmählich seine Radioaktivität verliert. Wenn J_0 die Stärke der Radioaktivität des Thorium X zur Zeit 0, J_t diejenige zur Zeit t bedeutet, so ist die sog. Radioaktivitätskonstante k oder $\lambda = \frac{1}{t} \log \frac{J_0}{J_t}$, welche übereinstimmt mit der Gleichung für monomolekulare

Reaktionen (siehe voriges Kapitel). $k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$, denn die Intensität der Radioaktivität wird in jedem Augenblick bestimmt durch die gerade vorhandene Konzentration des Thorium X. Zur Zeit 0 ist diese Konzentration $= a$, zur Zeit t ist dieselbe $= a - x$, wenn x die Menge des schon umgewandelten Thorium X bedeutet. Umgeformt erhält man aus dieser Gleichung $\frac{J_t}{J_0} = e^{-kt}$, die sog. Gleichung der Abklingungskurve der radioaktiven Emanation.

³⁾ Siehe über die Wirkungen radioaktiver Stoffe die Untersuchungen von Becquerel, der Curies und deren Mitarbeitern, die Untersuchungen von Ramsay, Soddy, Elster und Geitel, Giesel, Marckwald etc., unter anderem auch Becquerel, Compt. rend. 133 (1901) 709; Joiressen u. Ringer, Chemische Wirkungen der Radiumstrahlen, Arch. Néerl. 2 (1907) 157. Siehe besonders S. Curies Broschüre, übersetzt von Kauffmann, Braunschweig 1904, und Soddys kürzlich erschienenes Buch über das Radium, 1909.

⁴⁾ Beithelot, Zeitschr. f. physik. Chem. (Ref.) 47 (1904) 745.

⁵⁾ Allgemein bekannt ist die schwere Heilung der durch Radiumbestrahlung hervorgerufenen Wunden. Ueber den Einfluß der Radiumbestrahlung auf das Zentralnervensystem siehe die Versuche von Danyez, Compt. rend. 136 (1903) 461, welche bei Mäusen und Meerschweinchen schon nach wenigen Stunden Lähmungserscheinungen, tetanische Krämpfe und den Tod hervorriefen. Vor allem macht sich die Wirkung der Radiumstrahlen auf das Wachstum der Gewebe geltend und zwar im Sinne einer Wachstumshemmung, Bohn, Compt. rend. 136 (1903) 1012, welche zur Entwicklung von Monstrositäten führt. Es basiert auf dieser Eigentümlichkeit der Radiumstrahlen die therapeutische Anwendung derselben bei malignen Geschwülsten, vor allem Krebs. Bohn, Compt. rend. 136 (1903) 1085, wies die auf eine Hemmung der Zellteilung hinauslaufenden Wachstumsstörungen auch bei der Entwicklung der befruchteten Eier des Rundwurms *Strongylocentrotus lividus* nach. Sterile Eier wurden dagegen zur Parthenogenese veranlaßt. Es liegt hier ein ähnlich entgegengesetztes Verhalten vor, wie bei den Versuchen von Loeb, siehe z. B. Amer. Journ. Physiol. 3 (1895) 434, 4 (1896) 423, siehe auch Archiv f. Entwicklungsmechanik 7 (1898) 631; Pflügers Archiv 73 (1898) 422, vgl. ferner die Untersuchungen von Herbst, Archiv f. Entwicklungsmechanik 7 (1898) 486, 17 (1904) 416. Loeb, welcher den Einfluß der Spermatozoen oder der Elektrolytlösungen in einer katalytischen Beschleunigung derjenigen Prozesse

Auch die Phosphoremanation, welche die Luft leitend macht, weil nach Elster und Geitel¹⁾ sowie nach Bloch²⁾ eine Ionisierung der letzteren stattfindet, könnte in Zusammenhang stehen mit der Sauerstoffaktivierung, welche der Phosphor bewirkt³⁾, da ein Zerfall der Sauerstoffmoleküle in die elektrisch geladenen Sauerstoffatome, die Ionen, sich nicht allein durch den Einfluß auf die Leitfähigkeit, sondern auch durch die erhöhte Oxydationskraft des atomaren Sauerstoffs verraten müßte.

Analytisch wichtiger als die induzierten Zerfallsreaktionen sind die induzierten Fällungen, bei welchen sich die problematische Natur des Koexistenzprinzips⁴⁾ am unangenehmsten fühlbar macht.

„Denn Reaktionen, welche in ihrer Anwendung auf reine, von anderen geschiedene Stoffe genau sind, sind dies häufig nicht mehr, wenn Stoffgemische vorliegen“⁵⁾.

Im Ei sieht, welche zu einer Weiterentwicklung desselben unter fortgesetzter Zellteilung führen oder in einer katalytischen Verzögerung der lebenszerstörenden Reaktionen, zeigte, daß diejenigen Einflüsse, die die Reifung der Eier hemmen, wie z. B. Wasserstoffionen, befruchtend auf reife Eier wirken. Einflüsse dagegen, welche wie das Hydroxylion die Reifung der Eier begünstigen, begünstigen auch das Absterben. Auch gehen reife, unbefruchtete Eier von Seesternen rasch von selbst zugrunde, während die unreifen am Leben bleiben. Es lassen sich die ersteren aber künstlich durch Zusatz eines die lebenszerstörenden Vorgänge hemmenden Katalysators, wie Cyankalium, am Leben erhalten, ohne daß eine Zellteilung dadurch begünstigt wird.

¹⁾ Loc. cit.

²⁾ Bloch, Compt. rend 135 (1902) 1824.

³⁾ Schon Schönbein hat die Quantität des durch Phosphor aktivierten Sauerstoffs zu bestimmen versucht. In Fortsetzung dieser Versuche gelangte dann van't Hoff zum Resultat, daß ein Atom Phosphor ein halbes Atom Sauerstoff aktiviert. Nach Schönbein hat sich Boussingault, Compt. rend 58 (1864) 777, mit der Oxydation beschäftigt, welche Gase in Gegenwart von Phosphor erleiden, der sich langsam oxydiert, und Boussingault hat auf die Fehlerquelle hingewiesen, welche diese Eigenschaft des Phosphors bei Gasanalysen mit sich bringt. Versucht man nämlich in einem Gasgemisch, welches neben einer geringen Menge verbrennlichen Gases eine große Quantität Sauerstoff enthält, diesen zum größten Teil durch Phosphor zu entfernen (um eine genauere Bestimmung des verbrennlichen Gases zu ermöglichen), so wird das verbrennliche Gas durch den Phosphor mehr oder weniger mitoxidiert, ja unter Umständen sogar völlig verbrannt. Im Gegensatz zum Pyrogallol, welches dazu neigt, vermöge seiner Eigenoxydation Kohlenoxyd abzuspalten, wodurch die Resultate zu hoch ausfallen, hat die Anwendung von Phosphor zu dem genannten Zweck einen zu niedrigen Ausfall der Resultate zur Folge.

⁴⁾ Ostwald, Lehrb. d. allg. Chem., 2. Aufl [2] 2, 244

⁵⁾ de Koninck u. Meineke, Mineralanalyse. Berlin 1899, 1, 16, siehe auch Gl. Winckler, Zeitschr. f. anal. Chem. 13 (1874) 369.

Es liegt aber in der Natur der Sache, daß besonders dem anorganischen Analytiker¹⁾ in der Regel Substanzgemische vorliegen, zu deren Untersuchung er verläßliche Trennungsmethoden benötigt

Die Brauchbarkeit einer Trennungsmethode darf daher nicht allein nach dem Verhalten der reinen Substanzen abgeschätzt werden, sondern man muß prüfen, wie weit die Störungen durch Induktion unter den verschiedensten Bedingungen gehen können

Schon 1858 hat Grundmann²⁾ darauf hingewiesen, daß Zinksulfid durch Schwefelwasserstoff in stark saurer Lösung mit ausfällt, wenn Kupfersalze zugegen sind. Eisen wird nach Cappadow³⁾ in allen Fällen mitgerissen, wo in Gegenwart von Eisensalzen Schwefel ausgeschieden wird⁴⁾ Einer Mitfällung ist nach Robert Thomson⁵⁾ auch das Eisen unterworfen bei der Bestimmung des Aluminiums in Gegenwart beträchtlicher Eisenquantitäten⁶⁾. Wie hier das Eisen durch den Phosphatniederschlag mitgerissen wird, so vermögen Phosphate auch in anderen Fällen suspendierte oder gelöste Körper zu Boden zu reißen. Es basiert auf dieser Eigenschaft die Hellersche Blutprobe. Denn, wie Arnold⁷⁾ gezeigt hat, wird die Färbung des durch Kochen des Harns mit Alkalien erzeugten Phosphatniederschlages durch mitgerissenes Hämochromogen verursacht. Ebenso wird nach Folin und Schaffer⁸⁾ bei den Bestimmungsmethoden der Harnsäure mittels Magnesiumphosphat⁹⁾ Harnsäure mitgerissen. Ferner vermag

¹⁾ Dem Laboratoriumschemiker organischer Richtung, welcher mit der analytischen Arbeit erst dann beginnen kann, wenn ihm völlig reine Substanzen zur Verfügung stehen, kommen dagegen die induzierten Fällungen dadurch in die Quere, daß sie die Reindarstellung der Körper ungemein erschweren.

²⁾ Grundmann, Journ. f. prakt. Chem. 73 (1858) 241.

³⁾ Cappadow, Gaz. chim. ital. 31 (1901) 217.

⁴⁾ Es steht dies dem Vorschlag Treadwells [siehe sein Lehrbuch der analytischen Chemie, 4. Aufl., 2 (1907) 82, 478] entgegen, Schwefelwasserstoff als Reduktionsmittel zu verwenden.

⁵⁾ Robert Thomson, Chem. News 54 (1886) 253.

⁶⁾ Thomson empfiehlt, das in der Feinform in der Lösung enthaltene Eisen zu reduzieren und hierauf durch Zugabe von Phosphorsäure, Ammoniak und Ammoniumacetat das Aluminium als Phosphat zu fällen. Von dem mitgerissenen Eisen wird das Aluminium in gewöhnlicher Weise getrennt durch Lösen des Niederschlags in Salzsäure, Oxydation, Kochen mit Kalilauge und Fällung des Filtrates.

⁷⁾ Arnold, Beihner klin. Wochenschr. 35 (1898) 288.

⁸⁾ Folin u. Schaffer, Zeitschr. f. physiol. Chem. 32 (1901) 552.

⁹⁾ Methode von Salkowski, Ludwig, Folin und Jolles.

die Phosphorwolframsäure in Gegenwart von Pepton und anderen durch Phosphorwolframsäure ausfällbaren Körpern nach Mörner und Sjöqvist¹⁾ beträchtliche Mengen Harnstoff mitzufällen²⁾ Jannasch und Richards³⁾ zeigten ferner, daß bei der Fällung von H_2SO_4 bei Gegenwart von größeren Mengen Eisen, dieses als $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ mit dem Bariumsulfat niedergeschlagen wird⁴⁾. Ebenso wird das Gallium, welches allein weder Schwefelwasserstoff noch Schwefelammonium zu fällen vermag, in Gegenwart von Sulfid bildenden und in dieser Form fällbaren Elementen mitgefällt, wie dies Lecoq de Boisbaudran⁵⁾ wahrscheinlich gemacht hat.

Früher schon hatte der nämliche Forscher⁶⁾ induzierte Fällungen bei der Einwirkung von Zink auf Kobaltdösungen beobachtet. Entgegen der üblichen Auffassung, daß das Zink weder in der Kalte noch in der Wärme das Kobalt aus seinen Lösungen ausfällt, fand Lecoq de Boisbaudran in den Metallschwämmen, die er durch Zinkfällung aus der Königswasserlösung von Zinkblenden erhalten hatte, beträchtliche Mengen Kobalt, und es zeigte sich, daß ein durch Zink leicht reduzierbares Metall, besonders Kupfer und in geringerem Maße auch das Blei, die Mitfällung des Kobalts veranlaßt⁷⁾. Weiter ist anzu-

¹⁾ Mörner u. Sjöqvist, *Zeitschr. f. anal. Chem.* 30 (1891) 388; siehe auch Bockler, *Zeitschr. f. physiol. Chem.* 17 (1893) 140.

²⁾ Mörner und Sjöqvist weisen darauf hin, daß hierdurch der Wert des Pflüger und Bleibtreuschen Verfahrens, *Zeitschr. f. anal. Chem.* 25 (1886) 509, sehr in Frage gestellt wird, worauf Gumlich, *Zeitschr. f. physiol. Chem.* 17 (1893) 10, zeigt, daß unter bestimmten Umständen die Methode doch anwendbar ist.

³⁾ Jannasch u. Richards, *Journ. f. prakt. Chem.* [N. F.] 39 (1889) 321.

⁴⁾ Thiel u. Kuster, Ueber die Bestimmung der H_2SO_4 bei Gegenwart von Eisen, *Zeitschr. f. anorg. Chem.* 19 (1899) 97, vermeiden die Mitfällung des Eisens durch Ueberführung des Eisens in ein komplexes Ion, während Heidenreich, Ueber die Bestimmung des Schwefels in Kies bei Gegenwart von Eisen, *Zeitschr. f. anorg. Chem.* 20 (1899) 233, durch Reduktion des Eisensulfats in Feirosulfat mit metallischem Zink den störenden Induktionserscheinung aus dem Wege geht Lunge, *Zeitschr. f. angew. Chem.* 3 (1889) 473, entfernt das Eisen vor der Schwefelsäurefällung mit Ammoniak.

⁵⁾ Lecoq de Boisbaudran, *Compt. rend.* 94 (1882) 1227.

⁶⁾ Derselbe, *Ebenda* 82 (1876) 1100.

⁷⁾ Was die Versuchsbedingungen anbetrifft, unter denen das Kupfer die Mitfällung des Kobalts in metallischem Zustande veranlaßt, so konstatierte Lecoq de Boisbaudran, daß die Anwesenheit einer gewissen Kupfersalzmenge erforderlich ist. Unterhalb einer bestimmten Grenze wird nur ein Teil des Kobalts mitgefällt. Der in der Lösung verbleibende Rest läßt sich jedoch durch einen erneuten Zusatz von Kupfersalz ausfallen. Ferner vermag das Kupfer nur in einer

führen, daß Alkaliacetate, welche reine Chromsalzlösungen weder in der Kälte noch in der Wärme zu fällen vermögen, eine beinahe quantitative Niederschlagung des Chroms als basisches Acetat veranlassen, wenn Aluminium- und Eisensalze in großer Menge zugegen sind. Ist Chrom das vorwaltende Element, so wird dasselbe von Eisen und Aluminium nur zum Teil gefällt, während das Chrom seinerseits einen Teil seiner Induktoren in Lösung hält¹⁾. Die Abscheidung von Aluminium und Eisen mittels Alkaliacetaten ist daher in alkalischer Lösung immer unsicher²⁾. In ähnlicher Weise wird die Manganfällung induziert, wie zuerst Eggertz beobachtet und später Stöckmann³⁾ wieder hervorgehoben hat. Wenn nicht die von Kessler⁴⁾ gegebene Vorschrift oder auch diejenige von Mittasch⁵⁾ genau eingehalten wird, ist daher eine genaue Trennung von Eisen und Mangan durch einmalige Fällung mittels essigsaurer Alkalien nicht zu ermöglichen.

Ein schönes Beispiel einer induzierten Reaktion bietet fernerhin die Bildung des Eisenoxalates, welche nach Meineke⁶⁾ nur bei gleichzeitiger Bildung eines anderen unlöslichen Oxalates vor sich geht, und völlig vergleichbare Verhältnisse bestehen für das Mangan, dessen Oxalat mit dem des Calciums ausfällt⁷⁾.

Endlich zeigte Brauner⁸⁾, daß die auf der Reduktion und Fällung des Tellurs durch schweflige Säure beruhende Trennungsmethode von den Schwermetallen kein scharfes Resultat liefert, da mit dem Tellur die folgenden Metalle in größerer oder geringerer Menge mitgefällt werden: Quecksilber, Blei, Wismut, Kupfer, Kadmium, Arsen, Antimon, Thallium u. a.

Ganz besonders ist es das Kupfer, welches sich in dem Maß, als es in der Lösung vorhanden ist, vom Tellur mitreißen läßt, und

schwach sauren Flüssigkeit die Abscheidung des Kobalts zu veranlassen. In stark saurer Lösung schlägt sich Kupfer allein nieder.

¹⁾ Siehe Treadwells Lehrbuch der analytischen Chemie 1 (1906) 84.

²⁾ Siehe im folgenden S. 302.

³⁾ Stöckmann, Zeitsch. f. anal. Chem. 16 (1877) 174.

⁴⁾ Kessler, Ebenda 11 (1873) 258.

⁵⁾ Mittasch, Zeitsch. f. anal. Chem. 42 (1903) 492.

⁶⁾ Meineke, Beitrag zur Analyse der Minette, Zeitsch. f. angew. Chem. 2 (1888) 252.

⁷⁾ Siehe die Classensche Methode der Oxalsäurefällung.

⁸⁾ Brauner, Journ. Chem. Soc. (1895) 549, Brauner u. Kuzma, Ueber die Trennung des Tellurs von den Schwermetallen und über die Bildung der Kupfersäure (loc. cit.).

Brauner bringt diese Eigentümlichkeit mit der von Beketoff aufgestellten Regel in Zusammenhang, welche besagt, daß die Affinität zweier Elemente oder Atomgruppen zueinander um so größer sei, je näher deren Verbindungsgewichte sind¹⁾, Cu₂ ist 127,2 und Tellur ist 127,7.

Tatsächlich hat man gerade bei organischen Synthesen, welche unter gleichzeitiger Bildung von zwei oder mehr Isomeren verlaufen, oder wo man ein Isomeres aus einem anderen darstellt, besonders häufig Gelegenheit, die induzierten Fällungen als unangenehme Begleiterscheinungen wahrzunehmen.

So haften z. B. sehr oft den aus den isomeren Chalkonen unter Ringschluß erhaltenen Flavanon²⁾ die ersteren hartnäckig an, und das nämlich kann der Fall sein, wenn die Kondensation eines o-Oxyacetophenons mit dem aromatischen Aldehyd zwar unter Aldolkondensation und Ringschluß zum Flavanon führt, jedoch daneben auch eine gewisse Menge des entsprechenden isomeren Benzalacetophenons liefert³⁾, und auf ähnliche Schwierigkeiten bezüglich der Reinigung der erhaltenen Substanz stößt man bisweilen auch bei der Darstellung der Flavone⁴⁾ aus den Dibromiden der Chalkone, wenn sich neben der Tendenz zur Schließung des sechsgliedrigen Flavonringes die Tendenz zur Schließung des funfgliedrigen Cumaranonringes fühlbar macht, d. h. also gemäß den Ausführungen im Anschluß an die Beispiele über die Veränderung der Reaktionsbahn (im vorigen Kapitel S. 175 ff), wenn die Geschwindigkeiten der beiden möglichen, zu isomeren Produkten führenden Reaktionen keine große Differenz besitzen.

Führt eine organische Synthese gleichzeitig zu drei isomeren Produkten, so können die induzierten Fällungen zu einer solchen

¹⁾ Auch das Zusammenhalten gleicher Atome in den mehratomigen Molekülen von Elementen wurde unter diese Regel fallen. Ferner kann man die ungleiche Beständigkeit der verschiedenen Chlorschwefelverbindungen hier als Beispiel anführen.

²⁾ Siehe die zahlreichen Publikationen von v. Kostanecki, Tambor, Lampe und deren Schülern in den Ber. d. chem. Ges. (siehe Fußnote 4) und den Berner Inaug.-Dissert.

³⁾ Die Darstellung des 3,4-Dioxyflavonons (Woker, Inaug.-Dissert., v. Kostanecki, Tambor u. Woker, Ber. d. chem. Ges. 1903) liefert, im Zusammenhang damit, daß die Synthese dieser Substanz je nach den Bedingungen über das Chalkon oder direkt über das Flavanon geführt werden kann, ein Beispiel dieser Art. Es war eine 10–12malige Behandlung des rohen 3,4-Dimethoxyflavonons mit Methylalkohol notwendig, um die Trennung von dem beigemengten isomeren 3,4-Dimethoxychalkon so weit durchzuführen, daß das resultierende Produkt durch weiteres fortgesetztes Umkristallisieren zu den weißen, analysenreinen Kristallen des 3,4-Dimethoxyflavonons führte.

⁴⁾ Siehe die Arbeiten von v. Kostanecki, Tambor und deren Schülern in den Ber. d. chem. Ges. (1898–1908) und die Berner Inauguraldissertationen innerhalb des nämlichen Zeitraums.

Kalamität werden, daß die Reinigung der einzelnen Individuen durch fraktionierte Kristallisation allein praktisch unmöglich ist.

So gelang es nun nicht, aus dem Gemisch der drei isomeren Anhydronole¹⁾ die Kristalle der am schwersten in Alkohol löslichen Verbindung vom Schmelzpunkt 200° völlig rein zu erhalten, wenn nicht dieses letztere das weitaus überwiegende Reaktionsprodukt war. Auch nach beliebig oft wiederholtem Umkristallisieren war der Schmelzpunkt 7° tiefer als derjenige der durch Acetylieren und Verseifen aus jenem Produkt erhaltenen Substanz.

Häufig beruht die „induzierte Fällung“ einfach auf Adsorptions-, Okklusions- und Inklusionserscheinungen²⁾. Daneben sind aber, wie bei der Mitfällung des Zinksulfids und der Eisen- und Manganoxalatfällung³⁾ spezifische Induktionen vorhanden, bei welchen der ausfallende Körper nicht fertig gebildet in der Lösung zugegen ist und einfach „mitgerissen“ wird, sondern erst unter dem Einfluß der gleichartigen Reaktion entsteht.

Zum Glück gelingt es bei den analytischen und synthetischen Schikanen der Induktion, dieselbe bis zu einem gewissen Grade einzuschränken, und zwar kann dies je nach den gegebenen Verhältnissen auf verschiedenem Wege geschehen.

Am häufigsten gelangt man dadurch zum Ziel, daß man den zuerst gefällten Niederschlag wieder löst, von neuem fällt und so fort. Durch diese wiederholte Fällung wird der Akzeptor sukzessive vermindert, so daß immer weniger und weniger davon mitgerissen werden kann. Bei der Fällung der Tonerde aus schwefelsaurer Lösung mittels Ammoniak ist z. B., wenn Lithiumsalze zugegen sind, eine fünfmalige Fällung notwendig, um die Tonerde völlig von mitgerissenem Lithium zu befreien. Günstiger liegen die Verhältnisse nach den Erfahrungen von Sponholz⁴⁾, wenn zur Fällung essigsäures Ammon an Stelle des Ammoniaks verwendet wird. Eine zweimalige Fällung ist nach Jannasch⁵⁾ notwendig, um bei der Trennung von Mangan

¹⁾ Siehe Woker, voriges Kapitel S. 206

²⁾ Siehe Richards, Neuere Untersuchungen über die Atomgewichte, Vortrag gehalten vor der deutschen chem. Ges. am 1. Juni 1907, Ber. d. chem. Ges. 40 (1907) 2767; Zeitschr. f. physik. Chem. 46 (1908) 189, Proc. Amer. Acad. 23 (1887) 177; Richards, Collins u. Heimrod, Zeitschr. f. physik. Chem. 37 (1900) 386; Richards u. Parker, Proc. Amer. Acad. 31 (1894) 67; Richards u. Wells, Zeitschr. f. anorg. Chem. 46 (1905) 88; Lord Rayleigh u. Mrs. Sidgwick, Phil. Trans. 175 (1884) 470.

³⁾ Loc. cit.

⁴⁾ Sponholz, Zeitschr. f. anal. Chem. 31 (1892) 521

⁵⁾ Jannasch, Praktischer Leitfaden der Gewichtsanalyse, 2. Aufl., S. 48.

und Quecksilber mittels Wasserstoffperoxyd das Mangan frei von Quecksilber zu erhalten¹⁾.

Auch die Konzentrationsverminderung des Akzeptors durch möglichste Verdünnung der Lösung wirkt natürlich im selben Sinn²⁾.

Hand in Hand mit der Verringerung des Akzeptors kann bisweilen noch eine Verminderung des Aktors durchgeführt werden³⁾.

¹⁾ Siehe über die Trennung des Mangans von anderen Metallen mit Hilfe von Wasserstoffperoxyd: Donath u. Jeller, *Repert d. anal. Chem.* (1887), Donath, *Chem.-Ztg.* 15 (1891) 1085, *Zeitschr. f. anal. Chem.* 44 (1905) 698; Jannasch u. Gregory, *Journ. f. prakt. Chem.* [N. F.] 43 (1891) 402; Jannasch u. Cloedt, *Ber. d. chem. Ges.* 28 (1895) 995; Brühl u. Friedheim, *Zeitschr. f. anal. Chem.* 38 (1899) 681; Friedheim, *Ebenda* 44 (1905) 388 u. a.

²⁾ Nach Richards, *Zeitschr. f. anorg. Chem.* 23 (1900) 383, welcher annimmt, daß die Begleitfällung (Okklusion) auf der Verteilung eines nicht dissoziierten Körpers zwischen der Lösung und der sich bildenden festen Substanz beruht, ist die okkludierte Menge eines Stoffes der Konzentration seines nicht dissoziierten Anteils in der Lösung proportional. Wird z. B. bei der Fällung des Calciums als Oxalat Magnesium mitgerissen, so hängt die okkludierte Magnesiummenge ab von der Konzentration des in der Lösung vorhandenen und dissoziierten Magnesiumoxalats, welche Konzentration bei der Trennung des Calciums vom Magnesium so klein als möglich gemacht werden muß. Nach Richards, Caffrey und Bisbee, *Zeitschr. f. anorg. Chem.* 28 (1901) 71, gelingt dementsprechend die Trennung ziemlich genau, wenn das Magnesium höchstens in der Konzentration von $\frac{1}{10}$ normal in der Lösung vorhanden ist. Zu der Flüssigkeit wird die ungefähr 10fach äquivalente Menge Chlorammonium, sowie eine zur Bindung des Calciums hinreichende Quantität Oxalsäure zugefügt, deren Dissoziation man vorher durch Zusatz ihrer 3–4fach äquivalenten Menge Salzsäure zurückdrängt. Nun fügt man zu der kochenden, mit einem Tropfen Methylorange versetzten Lösung unter beständigem Rühren sehr verdünntes Ammoniak. Nach etwa einer halben Stunde ist die Flüssigkeit neutralisiert. Nun setzt man Ammoniumoxalat in großem Ueberschuß hinzu und läßt 4 Stunden stehen. Das ausgefällte Calciumoxalat, das gründlich mit ammoniumoxalathaltigem Wasser ausgewaschen wird, enthält 0,1–0,2% Magnesium. Dafür verbleibt eine ungefähr gleiche Menge Calcium in Lösung (siehe über die Trennung von Calcium und Magnesium auch die analoge Vorschrift von Talbot, *Quantitative Analysis*, 3. Aufl., 1899, S. 42). Wichtig ist der ganz allmähliche Zusatz des Fällungsmittels bei der erwähnten Trennung sowohl, wie bei anderen der Mitfällung besonders ausgesetzten Reaktionen. So betonte schon Winkler, *Chem. News* 22 (1870) 4, in einer Abhandlung „über die Umstände, welche das Niederfallen von Magnesia mit der Tonerde beim Füllen mit Ammon begünstigen“, daß man zu der heißen Tonerde und Magnesia, sowie Salmiak enthaltenden schwefelsäurefreien Lösung unter fortwährendem Umrühren tropfenweise Ammoniak bis zum schwachen Ueberschuß des letzteren setzen müsse, um die Mitfällung von Magnesia zu vermeiden. Ein rascher und überschüssiger Ammoniakzusatz verursache dagegen das Mitreißen einer großen Menge Magnesia mit dem Tonerdeniederschlag.

³⁾ Skibald u. Artmann, *Zeitschr. f. anal. Chem.* 45 (1906) 584.

Endlich empfiehlt es sich auch, wo die Möglichkeit dazu gegeben ist, den Induktor zu verringern ¹⁾, was bei Fällungsreaktionen dadurch geschieht, daß man erst die Hauptmenge der fraglichen Substanz nach einer nicht quantitativen Methode fällt, welche den Vorteil geringer Induktionswirkungen besitzt.

Der in Lösung zurückgebliebene Rest wird dann nach der quantitativen Methode gefällt.

So wenig gelegen auch im allgemeinen die Induktionswirkungen sind, so lassen sich denselben doch da und dort praktische Seiten abgewinnen. Die induzierten Fällungen z. B. hat Muck ²⁾ benutzt, um oxalsäuren Kalk rasch zum Absitzen zu bringen und filterbar zu machen, was durch die Gegenwart von Tonerde erzielt wird ³⁾. Ferrisalzen kommt diese Wirkung nicht zu. Dieselben beeinträchtigen sogar den Einfluß der Aluminiumsalze. In analoger Weise läßt sich die Gerinnung von Eiweiß zum Klaren von Flüssigkeiten verwenden. Ferner hat Fabris ⁴⁾ Ammonnitrat bei der Ausfällung von Bariumsulfat und Ammoniumphosphormolybdat in Anwendung gebracht. Des weiteren hat er vorgeschlagen, die Fällung des Chlorsilbers bei dessen volumetrischer Bestimmung durch Aluminiumnitrat zu beschleunigen und Kobaltferridcyanid und Nickelsulfat in ammoniakalischer Lösung durch überschüssiges Ammonsalz zu fällen ⁵⁾. Zu erwähnen ist auch, daß Jolles ⁶⁾ bei seiner Histonnachweismethode ⁷⁾ im Harn in Gegenwart von Eiweiß das Absetzen des Niederschlags durch Zusatz von Kieselgur befördert. Eine Induktion anderer Art ist von Chapelle ⁸⁾ in Anwendung gebracht worden, indem er eine gewichtsanalytische Zuckerbestimmungsmethode auf die Beeinflussung mehrerer Zuckerarten in ihrem Reduktionsvermögen gründete

¹⁾ Siehe de Koninck, Meineke u Westphal, Mineralanalyse, Bd II, Berlin 1904, S. 115.

²⁾ Muck, Zetschr. f. anal. Chem. 9 (1870) 451

³⁾ Das Gewicht der mitgefallten Tonerde ist vom Gewicht des erhaltenen Aetzkalkes in Abzug zu bringen

⁴⁾ Fabris, Journ. Pharm. Chim. 7, 346

⁵⁾ Laßt sich das Gerinnungsmittel nicht auswaschen, so kann man es durch ein anderes Salz verdrängen, z. B. Kalium durch Ammonium, das bei der Gewichtsbestimmung dank seiner Flüchtigkeit nicht stört.

⁶⁾ Jolles, Zetschr. f. physiol. Chem. 25 (1898) 286.

⁷⁾ Man säuert den Harn mit 4%iger Essigsäure schwach an und versetzt mit Chlorbarium, bis keine Trübung mehr entsteht.

⁸⁾ Chapelle, Ann. Chim. anal. appl. 5, 41.

Den in diesem Kapitel schon erwähnten Anwendungen kann endlich noch die Darstellung des Sulfurylchlorids angereicht werden.

Es liegt hier eine induzierte Chlorierung vor.

Regnault¹⁾ zeigte nämlich, daß sich bei Gegenwart von Aethylen schweflige Säure und Chlor verbinden, wobei ein Gemisch von Aethylenchlorid und Sulfurylchlorid resultiert.

In der gleichen Weise wirkt auch Essigsäure sowie Ameisensäure verbindend auf die schweflige Säure und Chlor. Wie Melsens²⁾ fand, geht aber bei diesem Vorgang die Essigsäure nur äußerst langsam in Monochloressigsäure über, während das Aethylen als Induktor die Chlorierung genau in demselben Maß erfährt, wie der Akzeptor, die schweflige Säure.

Noch geringer ist die Veränderung, die der Kampfer erleidet, welcher nach Schulze³⁾ imstande ist, durch abwechselnde Behandlung mit schwefliger Säure und Chlor große Mengen schwefliger Säure in Sulfurylchlorid überzuführen, wobei er sich selbst verflüssigt. Der Mechanismus, nach welchem dies geschieht, ist noch durchaus nicht geklärt. Man könnte bei der Kampferwirkung⁴⁾ an eine mechanische Verdichtung denken; denn mit Chlor gesättigte Holzkohle vermag ebenfalls die Verbindung zu beweistellen, wenn schweflige Säure darüber geleitet wird⁴⁾, und eine mit schwefliger Säure gesättigte Kampferlösung⁵⁾ absorbiert begierig das Chlor. Die Versuche zeigten jedoch, daß die Wirkung des Kampfers nicht auf einer Ueberführung der schwefligen Säure in den dichtereren flüssigen Zustand beruhen kann, da sich flüssige schweflige Säure allein nicht mit Chlor verbindet, und da andere die schweflige Säure absorbierende Substanzen, wie Sulfurylchlorid und Schwefeltrioxyd, Aceton und Terpentinol, ebenso wenig wie die Chlor absorbierenden Körper, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, eine Bildung von Sulfurylchlorid bewirken.

Man könnte ferner eine Chlor übertragende Wirkung in Betracht ziehen, ähnlich derjenigen des siedenden Antimonchlorids auf

¹⁾ Regnault, Ann. Chim. Phys. [2] 69 (1838) 170.

²⁾ Melsens, Compt. rend. 76 (1878) 92.

³⁾ Schulze, Darstellung von Sulfurylchlorid (Ein Beitrag zur Lehre von der „Katalyse“), Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 23 (1881) 169, 851.

⁴⁾ Siehe Melsens Abhandlung über den Einfluß poröser Kohle auf die Reaktionen des Chlors, Compt. rend. 83 (1877) 145.

⁵⁾ Ueber die Zusammensetzung dieser Lösung und deren Abhängigkeit von Temperatur und Druck siehe Bineau, Ann. Chim. Phys. [3] 24 (1848) 826, Ann. Chem. 60 (1846) 159.

Kohlenoxyd und Chlor oder Schwefelkohlenstoff und Chlor, wobei Phosgen resp. Tetrachlorkohlenstoff durch bestandige Aufnahme und Wiederabgabe des Chlors von seiten des Antimonchlorids gebildet werden. Aber auch diese Erklärung versagt, nach Schulze, in dem vorliegenden Fall, da das Antimonchlorid keine Sulfurylchloridbildung bewirkt und da weder Kampfer noch Essigsäure Additionsprodukte liefern ¹⁾.

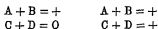
Endlich macht sich ein Einfluß des jeweiligen Mengenverhältnisses zwischen Kampfer und Sulfurylchlorid geltend. Die anfangs rapide wachsende absolute Ausbeute an Sulfurylchlorid erreicht ihr Maximum, wenn die Verdünnung des Kampfers mit Sulfurylchlorid dem Verhältnis 1 : 55 entspricht; dann nimmt die Wirksamkeit des Kampfers rasch ab und verschwindet beim Verhältnis 1 : 100.

Induktionen höherer Ordnung und negative Induktionen.

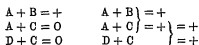
Bis hierher sind uns nur solche Induktionen begegnet, bei welchen ein bestimmter Vorgang eine gleichgeartete Reaktion zur Konkurrenz veranlaßt, bei welcher also beiden Prozessen der nämliche Aktor, z. B. Sauerstoff, zukommt.

Es sind jedoch auch Fälle bekannt, wo sich ungleichartige Reaktionen beeinflussen, und dieselben werden als „Induktionen höherer Ordnung“ bezeichnet. Kessler ²⁾ hat darauf hingewiesen, daß sich dieselben zu gewöhnlichen „gekoppelten Reaktionen“ zerlegen lassen.

Die Reaktion zwischen arseniger Säure (B) und Chromsäure (A), welche die Reaktion zwischen Weinsäure (C) und Ferrisalz (D) zu induzieren vermag, läßt sich z. B. in folgende Teilreaktionen auflösen:



Der Vorgang arsenige Säure-Chromsäure induziert die Reaktion zwischen Weinsäure und Chromsäure, und diese wiederum die Reaktion zwischen Weinsäure und Ferrisalz, entsprechend dem Schema:



¹⁾ Immerhin können intermediäre, nicht faßbare höhere Chlorstufen in Betracht kommen

²⁾ Kessler, Pogg Ann. 195 (1868) 218

Durch gleichzeitige chemische Vorgänge, welche keinerlei verwandtschaftliche Beziehung zu der induzierten Reaktion erkennen lassen, wird auch die Umwandlung der Malein- in Fumarsäure bewerkstelligt, und zwar hat Skraup ¹⁾ als besonders wirksam die Reaktion zwischen Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure gefunden ²⁾, während eine Reihe anderer chemischer Vorgänge irgend welchen Einfluß nicht erkennen lassen.

Die Zersetzlichkeit des im Quellwasser gelösten Sublimats bei Gegenwart von Luft und Licht, welche Zersetzlichkeit dem im destillierten Wasser gelösten Sublimat abgeht ³⁾, dürfte möglicherweise ebenfalls an nebenher verlaufende chemische Prozesse in dem nicht gereinigten Wasser gebunden sein. Vignon ⁴⁾ fand dagegen, daß die Bildung des weißen Niederschlags in Sublimatlösung gerade durch gewisse Zusätze, wie Kochsalz, Chlorammonium und Salzsäure, verzögert wird, was wohl mit der Zurückdrängung der Dissoziation durch das gleichnamige Ion in Zusammenhang steht.

Ferner zeigte Berthelot ⁵⁾ bei seinen Versuchen über die beschleunigende Wirkung, welche das Licht auf den Lösungsvorgang von Platin und Gold in rauchender Salzsäure ausübt, daß der Lösungsprozeß bei den belichteten Proben eine Beschleunigung erfuhr, wenn Manganchlorür zugegen war.

Endlich ist vor allem die analytisch sehr bemerkenswerte Tatsache hier anzuführen, daß das Natriumbisulfit bei seiner Neutralisation zu Sulfit stärker vom Sauerstoff angegriffen wird als das fertiggebildete saure oder neutrale Salz ⁶⁾, und genau dieselbe Oxydationsvermehrung macht sich auch umgekehrt bei der Ueberführung des neutralen Sulfits in Bisulfit bemerkbar.

¹⁾ Skraup, loc. cit. im vorherigen Kapitel.

²⁾ Ostwald gibt in seinem Referat über die Skraupschen Arbeiten [Zeitschr. f. physik. Chem. 8 (1891) 566] der Vermutung Raum, daß die Wirkung der gebildeten Pentathionsäure zuzuschreiben sei, da auch Säuren einen solchen die Umlagerung begünstigenden Einfluß ausüben. Auch zieht Ostwald eine autokatalytische Einwirkung der Maleinsäure auf ihre Umlagerung in Betracht.

³⁾ Buicekei, Ueber die Unveränderlichkeit wässriger Lösungen von Sublimat, Compt. rend. 118 (1894) 1845, 119 (1894) 840.

⁴⁾ Vignon, Ueber die Haltbarkeit von verdünnten Lösungen von Sublimat, Compt. rend. 117 (1893) 793.

⁵⁾ Berthelot, Chemische Wirkung des Lichtes: Wirkung der Salzsäure auf das Platin und das Gold, Ann. Chim. Phys. [8] 3 (1904) 295.

⁶⁾ Raschig, Zeitschr. f. angew. Chem. 16 (1904) 580, 1407.

Von der Erklärung, welche Raschig¹⁾ hier zu Hilfe gezogen hat, war schon die Rede. Aber ganz abgesehen von irgend welcher Erklärung liegt hier der eigenartige Fall einer „gekoppelten Reaktion“ vor, wo ein Oxydationsvorgang durch einen Neutralisationsprozeß induziert wird. Raschig hat schon darauf hingedeutet, daß man infolge dieser eigentümlichen Erscheinung zu niedrige Werte bekommt, wenn man Bisulfit in der Weise untersucht, daß man es erst mit $\frac{1}{10}$ n. NaOH titriert und hierauf das gebildete Sulfit mit $\frac{1}{10}$ n. Jodlösung titriert. Denn während der Neutralisation oxydiert der Luft-sauerstoff einen Teil des Sulfits zu Sulfat und entzieht diesen Teil damit der Bestimmung.

Die Versuchsanordnung von Raschig schließt es aus, daß eine katalytische Wirkung der Jodionen auf die Sulfitoxydation vorliegt, wie sie Ruff und Jeroch²⁾ als Ursache der zu kleinen Werte annehmen, welche man bei der direkten Sulfittitration mit Jodlösung in Gegenwart von überschüssigem Natriumbikarbonat erhält³⁾. Vielmehr ließe sich umgekehrt daran denken, daß es hier ebenfalls Neutralisations- oder ähnliche Vorgänge in der mit Bikarbonatlösung versetzten Sulfitlösung sind, welche die Schwefligsäureoxydation induzieren.

Wie man auch nach dieser Auffassung erwarten muß, wird der

¹⁾ Raschig, *Zeitschr. f. angew. Chem.* 19 (1906) 9.

²⁾ Ruff u. Jeroch, Beitrag zur jodometrischen Bestimmung der schwefligen Säure in alkalischer Lösung, *Beit. d. chem. Ges.* 38 (1905) 409.

³⁾ Daß man beim Zutropfenlassen der Jodlösung zur bikarbonathaltigen Schwefligsäurelösung falsche Werte erhält, führen die folgenden Autoren an: Treadwell, *Kurzes Lehb. d. anal. Chem.*, 2. Aufl., 2. Teil, S. 472; Cl. Winkler, *Lehrb. d. Maßanalyse*, 8 Aufl., 1902, S. 107; Rupp u. Finck, *Beit. d. chem. Ges.* 35 (1902) 3694. Empfohlen wird dagegen die Methode von F. Mohr, *Lehrb. d. chem.-anal. Titrimethode*, 7. Aufl., 1896, S. 313; Kühling, *Lehb. d. Maßanalyse*, 1900, S. 98, und Friedheim, *Leitf. f. d. quant. chem. Analyse*, 5. umgearb. Aufl. von Rammelsbergs *Leitf. f. d. quant. Analyse*, Berlin 1897, S. 115. Rupp gibt dagegen umgekehrt zur bikarbonathaltigen Jodlösung die Sulfitlösung zu: Rupp, *Notiz zur Jodometrie der schwefligen Säure*, *Beit. d. chem. Ges.* 38 (1905) 1903; vgl. damit die Rose-Finkensauersche Methode (Rose, *Handb. d. anal. Chem.*, 6 Aufl., S. 937). Während Rupp nach seinem Verfahren richtige Resultate erhalten hat, werden tatsächlich bei der Zugabe der Jodlösung zum Sulfit verkehrte Werte erzielt, trotz dem Natriumbikarbonatzusatz. Es kann daher die Volderhardsche Ansicht [*Ann. Chem.* 242 (1887) 94], daß der der Gleichung $\text{SO}_2 + 4\text{HJ} = 2\text{H}_2\text{O} + \text{S} + 2\text{J}_2$ entsprechende Vorgang das zu vermeidende Uebel sei, ebenso wenig die wirkliche Ursache treffen wie die frühere Annahme von Bunsen, daß in der Reversibilität der Gleichung $\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{J}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HJ}$ die Quelle der Unstimmigkeiten zu suchen sei. Denn in beiden Fällen mußte durch Neutralisation der Jodwasserstoffsäure die Fehlerquelle eliminiert sein.

Fehler durch Abkürzung der Titrationszeit und durch sorgfältigste Vermeidung des Sauerstoffgehaltes der Lösungen beträchtlich vermindert, wie dies Ruff und Jeroch festgestellt haben.

Es spricht dagegen auch nicht der ingeniöse Kunstgriff, welchen diese Forscher zur Erzielung genauer Resultate in Anwendung bringen. Dieser Kunstgriff besteht in der Anwendung von Mannit, der uns im folgenden Kapitel als typischer negativer Katalysator der Sulfitoxydation begegnen wird. Die Wirkung des Mannits besteht nun bei der Oxydationsverzögerung des Sulfits aller Wahrscheinlichkeit nach in der Bindung positiver Katalysatoren¹⁾.

Dafür käme also nach Ruff und Jerochs Ansicht im vorliegenden Fall das Jodion in Betracht. Es ist demgegenüber jedoch zu bemerken, daß weder von einer so beträchtlichen oxydationssteigernden Wirkung des Jodions beim Sulfit etwas bekannt ist, noch von der Bindung desselben durch Mannit.

Wohl aber vermögen schon die Spuren von Eisen- und Mangan-salzen, welche im Glas der Gefäße enthalten sind (eventuell auch Kupfer-salze), eine spezifische Oxydationsbeschleunigung auf die schweflige Säure auszuüben, und von diesen Substanzen ist es nachgewiesen²⁾, daß sie durch Mannit gebunden werden. Es muß daher auf alle Fälle, völlig unabhängig von der eventuellen Einwirkung des Jodions, eine Verzögerung der Sulfitoxydation durch Mannit bei Verwendung von Glasgefäßen stattfinden, und die Ansicht von Ruff und Jeroch, daß eine katalytische Beschleunigung von seiten des Jodions ausgeübt wird, dürfte daher erst dann als wahrscheinlich angenommen werden, wenn die katalytische Wirkung auch bestehen bliebe bei einer unter den Kautelen von Titoffs Arbeit³⁾, unter Ausschluß der Störungen von seiten der Gefäßwand ausgeführten Untersuchung. Bis dahin ist man jedenfalls berechtigt, den oxydationshemmenden Einfluß des Mannits mit der Bindung der durch die Anwendung von Glasgefäßen schon an und für sich vorhandenen Katalysatoren, Eisen- oder Mangansalzen, in Zusammenhang zu bringen.

Eine beschleunigende Wirkung, sei es, daß deren Ursache dem induzierenden Primärvorgang eines Neutralisationsprozesses oder dem Jodiongehalt zugeschrieben wird, muß sich dann natürlich bei dem durch Mannit gehemmten Oxydationsvorgang weniger fühlbar machen als bei

¹⁾ Siehe folgendes Kapitel S. 317, 320, 328

²⁾ Ebenda S. 318 ff.

³⁾ Titoff, Zeitsch. f. physik. Chem. 45 (1903) 641, siehe im folgenden Kapitel S. 318

dem ungehemmten. Wenn es sich also auch herausstellen sollte, daß bei der Jodtitration der schwefligen Säure in Gegenwart von Natriumbikarbonat die zu niedrigen Werte auf einen Induktionsvorgang zurückzuführen sind, so würde die hemmende Beeinflussung durch den Mannit doch nur eine indirekte sein.

Demgegenüber stehen nun eine Anzahl Beispiele, bei welchen eine primäre Reaktion selbst die Funktion eines negativen Katalysators übernimmt.

Die Geschwindigkeit irgend eines beliebigen Prozesses vermag also von gleichzeitig neben ihm verlaufenden Reaktionen nicht nur im positiven, sondern auch im negativen Sinne beeinflusst zu werden. Diese verzögernde oder negative Induktion mit dem Grenzfall der völligen Hemmung wird durch folgendes Schema angedeutet:



wobei A wiederum den Aktoi, B den Induktor und C den Akzeptor bedeutet. Es ist dies die Umkehrung des bei der positiven Induktion ins Auge gefaßten Schemas.

Beinahe unmöglich ist es aber, die mitgeteilte Inaktivität von der echten negativen Katalyse zu scheiden, wo einzig die Anwesenheit eines Stoffes aus irgend einem Grunde die Reaktionsverzögerung bedingt; denn wenn der Verlauf einer Reaktion zwischen den Substanzen A und C deswegen verzögert wird, weil ein Stoff B mit der einen dieser Substanzen nur äußerst langsam zu reagieren vermag, so wird man das Vorhandensein einer negativ induzierenden Primärreaktion zwischen A und B gewöhnlich übersehen und nur auf die Gegenwart eines Verzögerers B abstellen, und wenn man das obige Schema buchstäblich faßt, nach welchem also die Reaktion zwischen A und B überhaupt nicht existiert, so liegt faktisch nur eine andere Ausdrucksweise für die Tatsache der echten negativen Katalyse vor.

Trotzdem mögen einige Beispiele folgen, welche als negative Induktion gedeutet werden könnten:

v. Pickardt¹⁾ fand, daß die Verminderung der Kristallisationsgeschwindigkeit für äquimolekulare Mengen verschiedener Fremdstoffe denselben Wert besitzt, und zwar ist die Herabsetzung proportional der Quadratwurzel aus der Konzentration des Fremdkörpers.

Der Grad der Reinheit einer Substanz läßt sich daher durch Messung der Verminderung der Kristallisationsgeschwindigkeit

¹⁾ v. Pickardt, Die molekulare Verminderung der Kristallisationsgeschwindigkeit durch Zusatz von Fremdstoffen, Zeitschr. f. physik. Chem. 42 (1902) 17.

bestimmen. Auch hat man damit umgekehrt ein Maß für die Menge der vorhandenen verunreinigenden Substanz, wenn diese einheitlicher Natur ist. Da es sich bei der Herabsetzung der Kristallisationsgeschwindigkeit um eine kolligative Eigenschaft handelt, läßt sich darauf eine Methode der Molekulargewichtsbestimmung gründen. Im Sinne der Auffassung dieser Erscheinung als Induktion würde also das Unvermögen oder die Schwierigkeit eines Stoffes zu kristallisieren, sich der vergesellschafteten Substanz mitteilen, falls nicht eine gegenseitige Beeinflussung vorliegt, von welcher noch kurz die Rede sein wird.

Es können der Kristallisationsbeeinflussung auch all die Beispiele angereicht werden, wo Fällungsreaktionen durch die Gegenwart von fremden Substanzen aufgehalten werden ¹⁾.

Analytisch wichtig sind z. B. die Nichtfällbarkeit des Calciums in Form des Oxalats, wenn viel Magnesiumsalz zugegen ist ²⁾, die Nichtnachweisbarkeit des Bleis durch Schwefelwasserstoff in Gegenwart von Chlorcalcium ³⁾ in stark salzsaurer Lösung, der Einfluß der Chromsalze auf Ferrisalz-Natriumacetat ⁴⁾ und die Verhinderung der Niederschlagsbildung durch Ammoniak, Schwefelammonium usw. in Uranoxydsalzlösungen in Gegenwart von Weinsäure ⁵⁾.

Auch bei Gegenwart von Kolloiden und in konzentrierten Zuckerlösungen ⁶⁾ können anorganische Fällungsreaktionen, wie die Abscheidung von Chlorsilber, Silberchromat, Eisenhydroxyd und Schwefel, sowie die Sedimentierung von amorphem Phosphor durch Kochsalz ⁷⁾ eine starke Verzögerung erfahren, was Lobry de Bruyn ⁸⁾ dem Umstand zuschreibt, daß die Kolloidpartikel der Vereinigung der unlöslichen Verbindung zu großen Komplexen im Wege sind.

Analytisch ist die Hinderung, welche Zucker auf die Fällung des Eisenoxyds durch Ammoniak ausübt, von Riffard ⁹⁾ benutzt worden, der hierauf eine Methode der Zuckerbestimmung gründete ¹⁰⁾. Er wählt sei

¹⁾ Löwenthal u. Lessen, Journ. f. prakt. Chem. 86 (1862) 193, 215.

²⁾ Scheerer, Journ. f. prakt. Chem. 76 (1859) 424

³⁾ Mertens, Pharm. Zentralh. 34, 278.

⁴⁾ de Koninck-Meineke, Lehrb. d. Mineralanalyse, Berlin 1899, I, 412, 442.

⁵⁾ Cl. Zimmermann, Ann. Chem. 216 (1883) 10

⁶⁾ Siehe auch im „Historischen Teil“ S. 81

⁷⁾ A. Müller, Ber. d. chem. Ges. 37 (1904) 11.

⁸⁾ Lobry de Bruyn, Unlösliche anorganische Körper in kolloidaler Lösung, Ber. d. chem. Ges. 35 (1902) 8079.

⁹⁾ Riffard, Pharm. Zentralh. 1874, 1.

¹⁰⁾ Setzt man einer Eisenlösung eine neutrale oder saure, längere Zeit auf

ferner, daß Eder¹⁾ eine Methode ausgearbeitet hat zur Bestimmung von Eisenoxydul neben Eisenoxyd in Gegenwart von Rohrzucker und organischen Säuren²⁾. Wichtig ist außerdem die von Lefort und Thibault³⁾ konstatierte Fällungsverhinderung von Schwefelmetallen und Metalloxyden durch arabisches Gummi und ähnliche Substanzen. Dieselben Stoffe hindern auch die Fällung von Alkaloiden, wie Chinin, Cinchonin, Strychnin, Brucin, Morphin, Veratrin mittels Quecksilberjodidjodkalium, Tannin und phosphormolybdänsaurem Ammon. Der Niederschlag, welchen die letztgenannte Verbindung in phosphorsäurehaltigen Lösungen bildet⁴⁾, wird gleichfalls nach Eggertz⁵⁾ und Hundeshagen⁶⁾ verzögert oder ganz verhindert⁷⁾. Weinsäure verhindert ferner die Natrium- oder Kalilaugefällung der folgenden Oxyde: Al_2O_3 , BeO , ZrO_2 , ThO_2 , Er_2O_3 , Ce_2O_3 , La_2O_3 , Di_2O_3 , sowie die Fällung des Erbiumtrioxyds mittels Ammoniak oder Schwefelammonium und

100° C. erhitzte Eisenchloridlösung („modifiziertes Eisenoxyd“) pro 100 mg mehr als 2,587 g Zucker zu, so bleibt die Flüssigkeit nach dem Zusatz von Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion vollkommen klar, während sich bei einem Zuckergehalt von 2,587 g oder weniger unter den gleichen Bedingungen Eisenoxyd abscheidet. Riffard empfiehlt nun in Praxis, die Zuckerbestimmung folgendermaßen auszuführen. Man lost 25,870 g des zu prüfenden Zuckers in Wasser, fällt den Kalk durch Hinzufügen einiger Tropfen von oxalsauerm Ammon, filtriert und verdünnt auf 250 ccm. 25 ccm dieser Flüssigkeit versetzt man mit Eisenlösung bis zur Fällung. Bei einer zweiten Probe gibt man gerade so viel Eisen hinzu, als durch den Zucker in Lösung gehalten wird. Brauchte man in diesem Falle n mg Eisen, zur Bildung des Niederschlags aber n + 1 mg Eisen, so ist n die Zahl der in der Probe enthaltenen Zuckerprocente. Eine Fehlerquelle bildet der Gehalt an Invertzucker, da dieser ein viel stärkerer Fällungsverzögerer ist (0,857 g Invertzucker halten 100 mg Eisen in Lösung). Riffard schlägt daher vor, den Invertzucker vorher durch 85 %igen Alkohol, indem er sich in der Kälte lösen soll, zu eliminieren.

¹⁾ Eder, *Monatsh f. Chem.* 1 (1880) 140; *Bei d. chem. Ges.* 13 (1880) 502.

²⁾ Die organischen Substanzen dürfen weder für sich noch mit Ammoniak in der Kälte Silberanalyse reduzieren.

³⁾ Lefort u. Thibault, *Chem. News* 46 (1882) 233.

⁴⁾ Woy, *Chem.-Ztg.* 21 (1897) 442.

⁵⁾ Eggertz, *Journ. f. prakt. Chem.* 79 (1860) 496.

⁶⁾ Hundeshagen, *Zeitschr. f. anal. Chem.* 28 (1889) 164.

⁷⁾ Mallet, *Amer. Chem. Journ.* 3 (1881/82) 232, empfiehlt wegen der auch von ihm beobachteten partiellen Fällungsverhinderung die vorherige Zerstörung der organischen Substanz. Wo es sich jedoch um die Bestimmung von Phosphorsäure im Eisen handelt, ist nach v. Juptnei, *Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw.* (1894) 471, wohl gerade wegen der Fällungsverzögerung ein Zusatz von Weinsäure zur Molybdänsäure vorteilhaft, da das Mitreißen von Eisenoxyd usw. dadurch verhütet wird.

diejenige der Tantalssäure¹⁾. Weiter gelingt es, Arsen- und Antimonssäure im Gemisch ihrer Alkalisalze durch Weinsäure zu trennen²⁾, indem in deren Gegenwart nur Arsen durch Magnesiamischung gefällt werden kann³⁾.

Levites⁴⁾ hat die Löslichkeitsänderung, welcher die kristallinen Substanzen bei Zusatz von Fremdstoffen ausgesetzt sind, mit den Beobachtungen bei Lösungen von Stärke, Gelatine und Agar-Agar in Zusammenhang gebracht.

Wie die Kolloide auf kristallinische Körper so wirken auch umgekehrt die letzteren meist verzögernd auf deren Fällung und zwar proportional der Konzentration der Beimengung.

So verhalten sich die wasserlöslichen Salze von einbasischen Säuren. Ferner verzögern auch andere Substanzen, wie Aldehyde und einwertige Alkohole, letztere nach Maßgabe ihres Molekulargewichts. Es kommen aber ebenfalls Beschleunigungen vor, wie von seiten der Kohlehydrate. Inwieweit Änderungen der inneren Reibung der Kolloidlösung durch die kristallinen Fremdstoffe in Betracht zu ziehen sind, hat Levites' Untersuchung nicht entschieden.

Bechhold⁵⁾ ist nicht der Ansicht, daß Hemmungserscheinungen der Kolloidfällung und der analogen Bakterienausflockung mit einer Erhöhung der Viskosität des Suspensionsmittels in Zusammenhang gebracht werden können; auch er zieht jedoch zur Erklärung der Hemmung mechanische Hilfsfaktoren heran, indem er annimmt, daß die Hemmung darauf beruhe, daß die Gelatine, das Serum etc eine schützende Hülle um die Suspension bilden.

Roskowski⁶⁾ hat die Bildung komplexer Salze in Betracht gezogen, um die mit den genannten Erscheinungen verwandte völlige Hinderung zu erklären, welche nicht flüchtige organische Säuren, Zucker und andere organische Substanzen⁷⁾ auf die Bildung und Fäl-

¹⁾ Treadwell, op. cit. 4. Aufl. 1 (1906) 416, 417, 428

²⁾ Derselbe, Ebenda 2 (1905) 166.

³⁾ Auch vom Zinn kann man Arsen in der Weise trennen, nur muß eine viel größere Quantität Weinsäure angewandt werden.

⁴⁾ Levites, Materialien zur Erforschung des Gelatinierungsprozesses, Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 34 (1902) 110, 35 (1903) 253, 36 (1904) 401.

⁵⁾ Bechhold, Die Ausflockung von Suspensionen bzw Kolloiden und die Bakterienagglutination, Zeitschr. f. physik. Chem. 48 (1904) 385

⁶⁾ Roskowski, Ueber organische Verbindungen, welche die Bildung der unlöslichen Hydrate von Eisen, Nickel und Kupfer verhindern, Zeitschr. f. anorg. Chem. 14 (1897) 1.

⁷⁾ Roskowski teilt die Fällungshinderer in vier Gruppen ein: 1. in

lung der Hydrate von Eisen, Nickel und Kupfer ausüben. Roskowski hat auch interessante Beziehungen zwischen der Konstitution der fällungshemmenden Substanzen und ihrem Hemmungsvermögen festgestellt. So ergab sich, daß dieselben fast ausnahmslos der Fettreihe angehörten, und daß sie alle Hydroxyl enthielten. Ein Ersatz dieser typisch wirkenden Gruppe durch NH_2 , Cl , Cn oder SH brachte fast allgemein ein Erlöschen der Hemmungswirkung mit sich.

Wie aus den angeführten Beispielen folgt, deutet jeder Forscher in verschiedener Weise die einander verwandten Tatsachen, die mit größerem oder geringerem Recht den negativen Induktionserscheinungen zugezählt werden können.

Der früher behandelten gegenseitigen Induktion entspricht nun naturgemäß ein negatives Spiegelbild:

$$\begin{array}{ll} A + B = + & A + B \} = 0 \\ A + C = + & A + C \} = 0, \end{array}$$

welches erkennen läßt, daß unter Umständen zwei für sich allein rasch verlaufende Vorgänge sich gegenseitig so hindern können, wenn sie nebeneinander im selben Reaktionsgemisch vonstatten gehen, daß weder von dem einen, noch von dem anderen Prozeß etwas wahrgenommen wird.

Glücklicherweise ist hier wieder eine scharfe Scheidung von der negativen Katalyse möglich, und die ganze Begriffsbestimmung hängt nicht so in der Luft wie bei der einseitigen negativen Induktion, wo man mit gutem Gewissen von keinem der angeführten „Beispiele“ den induktiven Charakter mit Sicherheit behaupten durfte. Fast nur die relativ größere Quantität, welche in den genannten Fällen im Gegensatz zu den typischen negativen Katalysatoren in Betracht kommt, bot für die Systematik einen gewissen, wenn auch sehr unsicheren Anhaltspunkt.

Bei der gegenseitigen negativen Induktion dagegen läßt sich natürlich ohne Schwierigkeit das Vorhandensein von getrennt verlaufenden Reaktionen und das Ausbleiben derselben im Reaktionsgemisch erkennen.

Die Verminderung der Kristallisationsgeschwindigkeit eines Körpers durch Verunreinigung mit einem nicht — oder nur schwer — kristallisierbaren Fremdkörper haben wir vorhin zu den einfachen, negativen Induktionen gezählt. Demgegenüber steht nun eine große

mehrwertige Alkohole, 2. in Kohlehydrate, 3. in mehrwertige einbasische oder mehrbasische Säuren, und 4. in die nur wenige Repräsentanten umfassende Gruppe, zu welcher Amidosäuren, mehrwertige Phenole und Phenolsäuren gehören.

Zahl von Fällen, wo zwei oder mehr an und für sich leicht kristallisierbare Körper diese Fähigkeit mehr oder weniger einbüßen, wenn sie in ein und derselben Lösung vorhanden sind.

Sehr viele organische Synthesen z. B. haben mit der Schwierigkeit zu kämpfen, daß jeder einzelne Kristallisationsvorgang die Geschwindigkeit des Verlaufs der übrigen herabsetzt.

Die Erscheinung ist so verbreitet, daß wohl jeder Organiker Beispiele für dieselbe aus seiner eigenen Praxis anführen könnte.

Ganz besonders macht sich dies in der Gruppe der Katechine geltend, welche nach von Kostanecki nicht zu kristallisieren sind, wenn sie die geringste Spur einer Verunreinigung enthalten.

Das frappante Kristallisationsvermögen der reinen Substanzen steht dazu in schärfstem Gegensatz.

Als eine gegenseitige negative Induktion oxydativer Reaktionen kann man das Verhalten des Phosphors im Organismus und das Verhalten des Organismus bei Gegenwart von Phosphor betrachten. Der leicht oxydable Phosphor verliert im Tierkörper die Fähigkeit zur Oxydation, während anderseits zum Wesen der Phosphorvergiftung eine Hemmung der Oxydationsvorgänge des Organismus gehört¹⁾.

Eine gegenseitige, halb positive, halb negative Induktion einer hydrolytischen Reaktion schienen im ersten Augenblick die Versuche von Coppadoro²⁾ zu ergeben, welcher fand, daß bei gleichzeitigem Verlauf der Rohrzuckerinversion und der Esterkatalyse mittels Salzsäure oder Schwefelsäure die Zuckerinversion eine Verringerung, die Esterkatalyse dagegen eine Beschleunigung erfährt. Coppadoro stellte jedoch alsbald fest, daß die Einwirkung des Zuckers sich darauf zurückführt, daß derselbe ein gewisses „Volumen“ einnimmt, so daß durch Verringerung der Wassermenge die Säure auf das Methylacetat in konzentrierterer Lösung einwirken kann. Die Verzögerung der Zuckerinversion bei Gegenwart von Methylacetat erklärt Coppadoro dagegen durch einfache „*Veränderung des Mediums*“. Bei gleichzeitiger Fermentation zweier Zucker soll dagegen eine gegenseitige Beeinflussung der beiden Reaktionen nach Slators Angaben³⁾ vorhanden sein.

¹⁾ Baur, Zeitschr. f. Biol. 7 (1871) 68; vgl. z. B. Schmiedeberg, Pharmacologie, 1906, S. 547.

²⁾ Coppadoro, Ueber die gegenseitige Beeinflussung zweier katalytischer Reaktionen in demselben Medium, Gaz. chim. ital. 81 (1901) I, 425.

³⁾ Slator, Der Mechanismus der alkoholischen Gärung, Proc. Chem. Soc. 24 (1908) 11.

Dieselbe Untersuchung, wie diejenige Coppadoros, ist auch von V. Henry und Larguier des Bancel's¹⁾ ausgeführt worden, welche Forscher von einer gegenseitigen Einwirkung überhaupt nichts wahrgenommen haben.

Es ist dieses negative Resultat der Arbeit von Viktor Henry und Larguier des Bancel's mit Unrecht verallgemeinert worden, indem man darin einen wichtigen experimentellen Beweis für die Allgemeingültigkeit des „Koexistenzprinzips“ erblickte, jenes Prinzips, das die „Unabhängigkeit des Verlaufes jedes individuellen Vorganges von allen anderen“²⁾ verlangt.

Jedes einzelne Beispiel der im vorübergehenden behandelten induzierten Reaktionen, positiven und negativen, einseitigen und gegenseitigen Charakters, der mitgeteilten Oxydationen, Chlorierungen, Fällungen, Lösungen usw. beweist, daß von einer allgemeinen Gültigkeit des Koexistenzprinzips nicht die Rede sein kann.

Andererseits zeigt jedoch der Umstand, daß es Vorgänge gibt, wie Rohrzuckerinversion und Esterspaltung, die sich in ihrem gegenseitigen Verlaufe nicht stören, daß die dem „Koexistenzprinzip“ entgegengesetzte alchimistische Anschauung der unbedingten Wechselwirkung zweier Erscheinungen³⁾ ebensowenig allen Tatsachen entspricht.

Man wird daher wohl in Kombination mit den früheren Auseinandersetzungen⁴⁾ zu dem Mittelweg gedrängt, daß es induzierende und nicht induzierende Vorgänge gibt, je nachdem eine Reaktion imstande ist, während ihres Verlaufes ein labiles Zwischenprodukt zu liefern⁵⁾, das mit einem anderen, im allgemeinen einer gleichartigen Umsetzung fähigen Stoff in Reaktion treten kann; und die nämlichen Ueberlegungen gelten für die „Uebertragungskatalysen“. Denn der einzige Unterschied zwischen diesen letzteren und den Induktionen besteht, wie wir gesehen haben, in der unbeschränkten Regenerationsfähigkeit des Ueberträgers, der hierdurch den Charakter eines permanenten Induktors erlangt.

¹⁾ V. Henry u. Larguier des Bancel's, *Compt. rend. Soc. Biol.* (1901) S.—A, 38.

²⁾ Ostwald, *Lehrb. d. allgem. Chem.*, 2. Aufl. [2] 2, 244; vgl. auch Bredig, *Die Elemente der chemischen Kinetik*, loc. cit.

³⁾ Vgl. Mach, *Inhaltung der Arbeit*, Prag 1872, Skrabal, *Die induzierten Reaktionen*, loc. cit. S. 1 u. 2

⁴⁾ Siehe vor allem bei den induzierten Oxydationen in diesem Kapitel S. 227 ff.

⁵⁾ Oder eventuell auch eine wirksame Veränderung der physikalischen Faktoren.

V. Die negative Katalyse.

Schon im vorigen Kapitel sind wir anläßlich der Besprechung der negativen chemischen Induktion auf Hemmungserscheinungen gestoßen, die von der echten negativen Katalyse praktisch kaum zu trennen waren, z. B. die Erniedrigung der Kristallisationsgeschwindigkeit durch Fremdstoffe, welche v. Pickardt¹⁾, sowie Padoa und Galeati²⁾ und vor diesen schon Moore³⁾ und Bogojawlensky⁴⁾ untersucht hatten⁵⁾.

Ob freilich diese Kristallisationserscheinungen überhaupt dem Bereich der Katalyse zufallen, hängt von der Beantwortung der Frage ab, ob es sich bei Kristallisationen um Beschleunigungen langsam verlaufender oder um Auslösungen allein nicht vor sich gehender Prozesse handelt⁶⁾.

Nach einer anderen Richtung hin hat man eine Abtrennung versucht⁷⁾, indem man eine wesentliche Unterscheidung in dem Umstand sah, daß für die Erniedrigung der Kristallisationsgeschwindigkeit die Größe des Molekulargewichts ausschlaggebend ist, während umgekehrt die Katalysen nicht einen kolligativen, sondern einen spezifischen Charakter tragen.

Man kann jedoch dem entgegenstellen, daß die Definition der Katalyse eine Spezifität derselben nicht verlangt und daß die moderne Auffassung der Fermente als Katalysatoren den Einwand zurückgewiesen hat, daß die im allgemeinen größere Spezifität, welche die Fermente gegenüber den Katalysatoren besitzen, eine prinzipielle Verschiedenheit bedeute. Hat man aber nach rechts in bezug auf eine strenge Spezifität eine Schranke nicht aufstellen wollen, so muß man dieselbe Liberalität logischerweise auch nach links hin walten lassen bis zum völligen Verschwinden irgend welchen spezifischen

¹⁾ v. Pickardt, Zeitsch. f. physik. Chem. 42 (1903) 17.

²⁾ Padoa u. Galeati, Gaz. chim. ital. 35 (1904) 18.

³⁾ Moore, Zeitschr. f. physik. Chem. 12 (1898) 545.

⁴⁾ Bogojawlenski, Ebenda 27 (1898) 585.

⁵⁾ Siehe auch Borodowsky, Ueber die Abhängigkeit der Kristallisationsgeschwindigkeit von der Temperatur bei Stoffen, die eine geringe Kristallisationsgeschwindigkeit haben, Ebenda 43 (1903) 75.

⁶⁾ Vgl. darüber das Kapitel: Definition und Gesetze der Katalyse, S. 216, 217.

⁷⁾ Titoff, Beiträge zur Kenntnis der negativen Katalyse im homogenen System, Zeitschr. f. physik. Chem. 45 (1903) 641.

Charakters. Wir finden denn auch unter den Katalysatoren alle Stufen, welche zwischen den beiden Grenzfällen, dem streng spezifischen und dem generellen Beschleuniger, bestehen.

Warum sollte man also nicht von den Wasserstoffionen noch einen Schritt weitergehen dürfen zu den Substanzen, welche die Eigentümlichkeit haben, ganz allgemein und nach Maßgabe ihres Molekulargewichts die Kristallisationsgeschwindigkeit der Körper herabzusetzen, denen sie beigemengt sind?

Fälle von negativer Katalyse sind uns dann ferner in der historischen Einleitung begegnet¹⁾, und zwar zeigte es sich fast überall, daß bald nach der Entdeckung einer Katalyse Substanzen gefunden wurden, die imstande sind, derselben entgegenzuwirken.

Die ersten hierhergehörigen Beobachtungen stammen von den nämlichen Forschern, denen wir die grundlegenden Untersuchungen im Gebiet der positiven Katalyse verdanken. Thénards²⁾ Entdeckung der Verzögerung der Phosphoroxydation durch obbildendes Gas im Jahre 1814, Döbereiners³⁾ fast gleichzeitige Auffindung gärungshemmender Substanzen, H. Davys⁴⁾ Nachweis der Hemmung, welche Aethylen auf die Entzündung des explosiblen Knallgasgemisches ausübt, de Saussures⁵⁾ Beobachtung der Hinderung der Stärkespaltung durch Kohlensäure 1818 sind die ersten völlig sicheren negativ katalytischen Tatsachen, die bekannt geworden sind.

Diesen Beobachtungen schließen sich dann im zweiten Dezzennium des vorigen Jahrhunderts die Versuche an, welche W. Henry⁶⁾, angeregt durch die Davy-Döbereinerschen Experimente, unternahm. Henry fand, daß Kohlenoxyd und Aethylen in hohem Grade die Eigentümlichkeit der Hemmung zeigten.

¹⁾ Eine eingehendere Besprechung haben bloß diejenigen historischen Tatsachen hier gefunden, die im historischen Teil nur angedeutet werden konnten.

²⁾ Loc. cit., siehe auch Thénard, *Traité de Chimie* 1 (1827) 296.

³⁾ Loc. cit.

⁴⁾ H. Davy, *Essay on flame*, vgl. auch Turner, *Experiments on the application of Professor Döbereiners recent Discovery to Endiometry*, *Edinb. Phil. Journ.* 11 (1824) 99; siehe auch Henry, loc. cit.

⁵⁾ Loc. cit.

⁶⁾ W. Henry, *Phil. Trans.* [2. Part] (1824) 266; *Phil. Mag.* [1] 65 (1825) 269; *The Lond. and Edinb. Phil. Mag. and Journ. of Science* [3] (1836) 324; siehe auch Turner, *Jamesons Journ.* 11 (1824) 99; *Jahresber. d. Chem* 1827, 147.

Ferner stellte sich heraus, daß in einem Gemisch von Aethylen und Knallgas das Aethylen fast nur bei überschüssigem Sauerstoff angegriffen wurde, und zwar war die gebildete Kohlensäuremenge um so größer, einen je geringeren Prozentsatz das Aethylen im Gasgemische ausmachte. Ähnlich verhielten sich Methan und Cyan.

Beim Kohlenoxyd ging die augenblickliche Wirkung verloren, wenn die Kohlenoxydmenge $\frac{1}{32}$ — $\frac{1}{30}$ der Mischung repräsentierte; die Hemmung erstreckte sich aber nur auf die ersten 5 Minuten.

Eine viel längere Verzögerung erhielt Henry dagegen, als er die Kohlenoxydquantität auf $\frac{1}{16}$ — $\frac{1}{8}$ der Mischung steigerte. Waren das Wasserstoff- und das Kohlenoxydvolumen einander gleich und reichte der vorhandene Sauerstoff nur zur Verbrennung des einen Gases aus, so zeigte es sich, daß das Kohlenoxyd 8—10mal so viel Sauerstoff an sich gerissen hatte als der Wasserstoff. Selbst wenn das Kohlenoxydvolumen geringer war als das Wasserstoffvolumen, überwog die Tendenz zur Kohlensäurebildung bedeutend.

Im Gegensatz zu Faraday fand Henry, wie auch Graham¹⁾, daß das Aethylen eine weit geringere Hemmungswirkung besitzt als Kohlenoxyd. Da jedoch die Fähigkeit zur Verzögerung beim Aethylen eine starke Zunahme mit der Temperatur erfährt, tritt bei anfänglich minimalem Einfluß des Aethylens auf die Verbindungsfähigkeit eines gleichen Volumens Knallgas eine um so stärker wirkende Hemmung hervor, je weiter die Verbindung von Wasserstoff und Sauerstoff unter Entwicklung großer Wärmemengen schon geschritten ist.

In den erwähnten Beobachtungen und den gleich zu besprechenden analogen von Graham bei der Phosphoroxydation sah Henry eine Stütze für die Annahme, „daß die die Einwirkung hemmenden Gase einzig und allein vermöge ihrer höheren Anziehungskraft zum Sauerstoff wirken“.

Die hemmende Wirkung, welche Kohlenoxyd auf die Knallgasvereinigung, sei es durch ein Platinpräparat oder durch den elektrischen Funken ausüben, würde sich also nach Henry dadurch erklären, daß das Kohlenoxyd, vermöge seiner stärkeren Verwandtschaft zum Sauerstoff, diesen dem Wasserstoff vorwegnimmt, und ebenso würde die mit steigender Temperatur wachsende Hemmungswirkung des Aethylens eine Folge sein von der mit der Temperaturerhöhung zunehmenden Verwandtschaft dieses Kohlenwasserstoffs zum Sauerstoff.

„In der Tätigkeit einer gegenwirkenden Verwandtschaft“ sucht

¹⁾ Graham, Journ. of Science (1829) 856.

V. Chr. Henry¹⁾ auch die Ursache für den ungleichen Einfluß, welchen die verschiedenen Metalle auf verbindungsfähige Gasgemische ausüben.

Die Veremigung von Wasserstoff und Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur vermögen nach Henry nur diejenigen Metalle zu bewerkstelligen, die einer Eigenoxydation²⁾ sowie einer Wasserzersetzung unfähig sind.

Bei den übrigen wird dagegen die Verwandtschaft des Wasserstoffs zum Sauerstoff in den Hintergrund gedrängt durch die stärkere Verwandtschaft des Metalls zum Sauerstoff.

Die Oxyde aber vermögen nach diesem Forscher erst bei beginnender Rotglut die Verbrennung des Wasserstoffs zu befördern, indem sie nach dem Mechanismus der abwechselnden Oxydation und Reduktion ihren Sauerstoff auf den Wasserstoff übertragen³⁾.

Eine hemmende Verwandtschaft des Platins zum Chlor soll nach Henry auch die Ursache dafür sein, daß Platin auf das viel leichter explosible Chlorknallgas weit schwieriger einwirkt als auf das gewöhnliche Knallgas.

In den siebziger Jahren des vorigen Jahrhunderts hat Ernst v. Meyer⁴⁾ an die Untersuchungen von W. Henry angeknüpft.

Er konstatiert, daß Henrys Theorie, wonach die selbst am leichtesten durch Platin oxydierbaren Gase die intensivsten Verzögerer sind, nicht bei allen Gasen zutrifft⁵⁾.

Bemerkenswert erscheint ihm jedoch, daß nicht oxydierbare Gase wie Stickstoff und Kohlensäure die Wirkung des Platins auf Knallgas nur wenig beeinträchtigen. Ist dagegen dem Knallgas Kohlenoxyd beigemischt, so gewinnen gleichzeitig anwesender Stickstoff oder

¹⁾ Henry, Versuche über den Einfluß der Metalle auf die Verbindung von Gasen, Journ. f. prakt. Chem. 5 (1835) 109.

²⁾ Diese Anschauung läßt sich jedoch nach den modernen Untersuchungen nicht aufrecht erhalten; siehe die Arbeiten von L. Wöhler, Biedig, Haber u. a., loc. cit.

³⁾ Es ist ein eigenartiger Widerspruch, daß Henry das hierbei stattfindende ununterbrochene Glühen als identisch mit demjenigen des Platins betrachtet, obgleich er beim Platin gerade das Fehlen einer Oxydbildung als wesentlich zum Zustandekommen seiner Wirkung ansieht.

⁴⁾ E. v. Meyer, Ueber die bei der langsamen Oxydation des Wasserstoffs und Kohlenoxyds mittels Platin sich äußernden Affinitätswirkungen, Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 13 (1876) 121; siehe auch die Arbeit desselben Verfassers, Ebenda 10 (1874) 289.

⁵⁾ Auch v. Meyer sieht in der Ansicht, welche die hemmenden Gase auf den Sauerstoff ausüben, den Schlüssel für deren Einfluß.

Kohlensäure indirekt einen Einfluß dadurch, daß sie die Affinität des Kohlenoxyds zum Sauerstoff gegenüber derjenigen des Wasserstoffs erheblich steigern ¹⁾).

Diese Steigerung bezieht sich jedoch eigentümlicherweise nur auf die von außen zugeführte Kohlensäure; das im Reaktionsgemisch selbst durch Oxydation des Kohlenoxyds entstehende Kohlendioxyd soll im entgegengesetzten Sinne wirken, da seine fortgesetzte Entfernung aus dem System durch Absorption mit Kalilauge eine Begünstigung der Oxydation des Kohlenoxyds und eine Benachteiligung der Wasserstoffoxydation bedingt ²⁾).

Temperaturerhöhung bewirkt eine Verschiebung des Affinitätsverhältnisses zugunsten des Wasserstoffs.

v. Meyer stellte auch die Erholung des Platins von der Vergiftung fest, sobald alles Kohlenoxyd zu Kohlensäure verbrannt ist. Schon vor der völligen Verbrennung desselben macht sich die Einwirkung des Platins ³⁾ auf den Wasserstoff geltend.

Ehe wir auf die verschiedenartigen Platinvergiftungen näher eingehen, seien erst die für die gerichtlich-chemische Praxis ⁴⁾ wichtigen

¹⁾ Die größere Affinität des Kohlenoxyds zum Sauerstoff, welche v. Meyer in Uebereinstimmung mit Henry bei der Einwirkung von Platin auf ein Gemisch von Kohlenoxyd, Wasserstoff und Sauerstoff festgestellt hat, ist mit der Gegenwart des Platins verknüpft, da bei der unvollkommenen Verbrennung durch Verpuffung gerade umgekehrt mehr Wasserstoff verbrannt wird als Kohlenoxyd. v. Meyer erklärt dies durch eine stärkere Anziehung des Kohlenoxyds von seiten der Platinteilchen. Die Wasserstoffmoleküle müssen daher erst durch eine hemmende Kohlenoxydhülle hindurch diffundieren, um an das Platin zu gelangen. Die Dichte dieser Kohlenoxydhülle wäre es, welche durch Temperatureinflüsse, indifferente Gase usw. eine solche Veränderung erfährt, wie es den beobachteten Erscheinungen entspricht.

²⁾ Vielleicht liegen hier zwei einander entgegenwirkende Faktoren vor. Bei relativ geringen Kohlensäuremengen kommt nur der dem Massenwirkungsgesetz entsprechende, der weiteren Kohlenoxydoxydation entgegenwirkende Faktor in Betracht, während sich bei beträchtlichen Kohlensäureüberschüssen vornehmlich der andere Einfluß geltend machen würde.

³⁾ v. Meyer nimmt auch Notiz von einem teilweisen Versagen des Platins, wenn man es von der Temperatur von 90°, wo es kräftig gewirkt hatte, auf 9° bringt.

⁴⁾ Außerdem kommen die Hemmungsercheinungen der Phosphoroxxydation in Betracht bei der Anwendung des Phosphors als sauerstoffabsorbierendes Mittel. Nach Hempel, Gasanalytische Methoden, 1900, S. 141, reichen 0,04% Äthylen hin, um die Sauerstoffabsorption vollständig zu verhindern. Nach Haber, Habilitationsschrift, München 1896, S. 97, sind 0,17% hierzu notwendig. Zu berücksichtigen ist ferner, daß die Sauerstoffabsorption auch ohne die Anwesenheit von oxydationshemmenden Substanzen versagt, wenn das zu untersuchende Gas mehr

Hemmungserscheinungen der Phosphoroxydation¹⁾ besprochen, deren genetische Verknüpfung mit den vorigen Graham zu verdanken ist.

Graham²⁾ war es wohl, der zuerst auf den Gedanken kam, die Verzögerungen der Phosphoroxydation, die er vornehmlich bei leicht oxydablen Gasen beobachtet hatte, in der konkurrierenden Anziehung zu sehen, welche die hemmende Substanz auf den Sauerstoff ausübt, den der Phosphor ohne deren Anwesenheit allein mit Beschlag belegen würde.

Eine vollständige Verhinderung des mit der Oxydation parallelen Leuchtens des Phosphors fand Graham bei den folgenden Gasgemischen:

1 Vol. Aethylen	mit 450 Vol Luft
1 „ Aetherdampf	, 150 „ „
1 „ Naphtha	, 1820 „ „
1 „ Terpentinol	, 4444 „ „

Auch das Methan zeigt wie beim Platin eine gewisse Hemmungswirkung. Dieselbe kann jedoch schon durch Druckverminderung aufgehoben werden; eine Eigentümlichkeit, die nach Graham berücksichtigt werden muß, wenn man das Methan von beigemengtem Sauerstoff durch Phosphor befreien will.

als 60% Sauerstoff enthält. Man hilft sich dann durch eine Verdünnung des Sauerstoffs mit Wasserstoff oder Stickstoff, oder auch durch Druckverminderung (Treadwell, Quantitative Analyse, 1905, S. 535).

¹⁾ Daß das Leuchten des Phosphors eine Oxydationserscheinung sei, wurde seit der Widerlegung von Gottlings gegenteiliger Behauptung, also schon vor mehr als einem Jahrhundert (loc. cit. S. 17 in der historischen Einleitung) als feststehende Tatsache betrachtet. Berzelius glaubte jedoch, daß auch die Verdunstung des Phosphors bei dem Leuchten eine Rolle spiele, welche Ansicht Marchand, Journ. f. prakt. Chem 50 (1850) 1, teilte. Die Versuche von Marchand, wonach der Phosphor auch in einem Wasserstoffstrom leuchten sollte, konnten jedoch von Schrotter, Wiener Akad Ber 9 (1852) 414, nicht bestätigt werden und Meißner, Nachr. d. kgl. Ges. d. Wissensch. Göttingen 1862, 218, zeigte, daß in der Torricellischen Leere ebenfalls kein Leuchten des Phosphors stattfindet. W. Müller, Ueber das Leuchten des Phosphors, Ann d. Physik [2] 141 (1870) 95, hat dann definitiv als alleinige Ursache des Leuchtens die Oxydation festgestellt, wie dies vorher schon Fischer (Graham-Otto, Lehrb. d. Chem., 8 Aufl., 1, 493) angenommen hatte. Müller konnte auch bei Oxydationsversuchen mit Schwefel, Kohle, arseniger Säure, Antimon, Kalium, Blei, Kupfer, Eisen, Schwefeleisen nirgends eine stärkere Wirkung des reinen Sauerstoffs gegenüber dem verdünnten nachweisen, sondern eher das Gegenteil, so daß er geneigt ist, den reinen Sauerstoff als den mit geringerer Verwandtschaft ausgezeichneten zu betrachten. Das Vermögen des reinen Sauerstoffs, auf Phosphor einzuwirken, wurde demnach also nach Müller keinen so ganz isolierten Fall darstellen.

²⁾ Graham, loc. cit., Historische Einleitung S. 19.

Außer den genannten vermögen auch Schwefelwasserstoff, Chlor, Alkohol¹⁾ und mehrere andere Substanzen²⁾ den leuchtenden Phosphor zum Erlöschen zu bringen, und auf ätherische Oele ist der Phosphor sogar ein nicht weniger empfindliches Reagens als der Geruchssinn. Die minimalsten Spuren solcher Oele bringen das Leuchten des Phosphors zum Verschwinden.

Bei den von ihm beobachteten Hemmungserscheinungen hat nun Graham die interessante Tatsache mit Wahrscheinlichkeit erwiesen, daß die Verzögerer bei ihrer Wirkung keine Veränderung erfahren. Es ist dies ein Resultat, das mit der Konkurrenztheorie von Graham, Henry und v. Meyer in unlösbarem Widerspruche steht; denn jene Theorie setzt ja gerade eine Veränderlichkeit der verzögernden Substanz als Grundbedingung ihres hemmenden Einflusses voraus, und wäre diese Erklärung richtig, so würde man es bei den betreffenden Körpern nicht mehr mit negativen Katalysatoren, sondern höchstens mit negativen Induktoren zu tun haben.

Eine Erklärung der Hemmungserscheinungen bei der Phosphor-oxydation, die sich nach den neuesten Forschungen bei einer Anzahl anderer wichtiger negativer Katalysen zu bewähren scheint, verdanken wir Schönbein.

Schönbein³⁾ brachte die beobachtete Hemmung des Leuchtens in Beziehung zu der Bindung eines positiven Katalysators der Phosphor-oxydation durch die verzögernden Gase.

Als spezifischen positiven Katalysator betrachtete er das Ozon, welches in hohem Grade das Leuchten des Phosphors begünstigt⁴⁾

¹⁾ Siehe über die Mitscherlichsche Phosphorprüfung in Gegenwart von Alkohol: Habermann u. Oestreich, Zeitsch. f. anal. Chem. 40 (1901) 781. Diese Forscher geben an, daß durch Zusatz von hinreichenden Mengen destilliertem Wasser zu dem alkoholhaltigen Destillat das Leuchten wieder eintritt und daß jeder neue Tropfen ein Aufleuchten bedingt. Auch das Phenol hemmt nach Mankiewicz, Tageblatt der 59. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte, S. 421, das Phosphorleuchten.

²⁾ Von den Bleisalzen hatte Schwanert (siehe Otto, Ausmittlung der Gifte, 5. Aufl., S. 16) angegeben, daß sie das Leuchten des Phosphors beim Nachweis im Mitscherlichschen Apparat verhindern können. Beckurts und Tychoen, Archiv d. Pharm. 221 (1890) 582, haben das jedoch bestritten. Dagegen vermag das Sublimat das Leuchten zu hemmen, wie Polstojff und Mensching, Ber. d. chem. Ges. 19 (1886) 1768, festgestellt haben. Dasselbe ist nach Berubeck, Pharm. Ztg., siehe Referat im Archiv d. Pharm. 224 (1891) 935, der Fall beim Kupfersulfat.

³⁾ Schönbein, Journ. f. prakt. Chem. 36 (1845) 247, 379.

⁴⁾ Siehe auch Chappuis, Bull. Soc. Chim. Paris 35 (1906) 419.

und daher, dem reinen Sauerstoff beigemischt, den Leuchtdruck¹⁾ erhöht.

Nach Schönbein würde also das Terpentinöl eine so starke Hemmungswirkung auf die Phosphoroxydation ausüben, weil es die Fähigkeit, Ozon zu absorbieren, in ausgesprochenster Weise besitzt.

Centnerszwer²⁾, der unter anderem auf den besonders ausgeprägten negativ-katalytischen Einfluß der Jodide und die hemmende Wirkung von Doppelbindungen hinweist, hat in einer neueren Arbeit den komplizierten Charakter einer solchen Katalyse hervorgehoben, indem nicht allein das reaktionsbeschleunigende Ozon bei der Oxydation gebildet wird, so daß also eine Autokatalyse vorliegt, sondern zugleich eine von der Reaktionsbeschleunigung unabhängige direkt oxydative Einwirkung des Ozons auf den Phosphor stattfinden mußte.

Kürzlich hat Scharff³⁾ gegen die Berechtigung der Schönbeinschen Erklärung geltend gemacht, daß auch bei der Oxydation des Phosphortrioxys und des Phosphorsulfurs, wo kein Ozon auftritt, die nämlichen Hemmungserscheinungen des Leuchtens bei Gegenwart von fremden Gasen wahrgenommen werden.

Scharff ist auch der Ansicht, daß das Leuchten des Phosphors im wesentlichen an die Oxydation des vorher gebildeten Trioxys gebunden ist, wie schon Thorpe⁴⁾ und Jungfleisch⁵⁾ angenommen haben.

Es spricht hierfür, daß Thorpe und Tutton⁶⁾ bei der Oxydation des Phosphortrioxys ein intermittierendes, von organischen Dämpfen negativ beeinflussbares Leuchten feststellten, welches durchaus der intermittierenden Lichterscheinung analog war, die bei bestimmten Temperaturen⁷⁾ und Drucken⁸⁾ beim Phosphor auftritt und die Joubert⁹⁾ mit einer ungenügenden Luftzufuhr, van't Hoff¹⁰⁾ da-

¹⁾ Der Leuchtdruck entspricht dem Druck, bei welchem die Oxydation beginnt.

²⁾ Centnerszwer, Katalytischer Einfluß verschiedener Gase und Dämpfe auf die Oxydation des Phosphors, Zeitschr. f. physik. Chem. 26 (1898) 1.

³⁾ Scharff, Ueber das Leuchten des Phosphors und einiger Phosphorverbindungen, Zeitschr. f. physik. Chem. 62 (1908) 179.

⁴⁾ Thorpe, Chem. News 61 (1890) 140.

⁵⁾ Jungfleisch, Compt. rend. 140 (1905) 444, 145 (1907) 825.

⁶⁾ Thorpe u. Tutton, Journ. of chem. Soc. Trans. 57 (1890) 550.

⁷⁾ Ann. d. Physik [2] 32 (1834) 216.

⁸⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 26 (1898) 21.

⁹⁾ Joubert, Ann. scient. de l'école norm. sup. 3 (1874) 209.

¹⁰⁾ van't Hoff, Chem. Dynamik, Leipzig 1896, 87.

gegen mit einem hemmenden Oxydationsprodukt in Zusammenhang gebracht hat.

Was die Erklärung der Hemmung des Leuchtens anbetrifft, so nimmt Scharff, an Stelle derjenigen von Schönbein, die von Mihr¹⁾ und Moluár²⁾ vertretene Ansicht an, wonach die durch die Dämpfe organischer Substanzen bewirkten Verzögerungen auf einer oberflächlichen Absorption der Dämpfe am Phosphor beruhen oder auf einer chemischen Reaktion, derzufolge sich der Phosphor mit einer die weitere Oxydation hindernden Schicht überzieht³⁾. Für die Wirksamkeit von Metallsalzen, insbesondere für den vergiftenden Einfluß des Kupfersulfats auf die Phosphoroxydation, ist ebenfalls ein hemmender Ueberzug aus dem betreffenden Metall von Berubeck (loc. cit.) angenommen worden. Das eigenartige ist, daß die Schönbeinsche Erklärung der Hemmungserscheinungen bei der Phosphoroxydation durch Anschauungen verdrängt wurde, welche völlig übereinstimmen mit denen, welche Schönbein⁴⁾ selbst 2 Jahre vorher zur Erklärung der Platinvergiftungen entwickelt hat. Dort schien es ihm ausgemachte Sache zu sein, daß für das Erlöschen der Zündkraft des Platins nur Umhüllungen des Metalls mit fremden Materien in Betracht kommen könnten. Diese Materien sollten sich unter dem Einfluß des Platins selbst entweder ausscheiden oder bilden⁵⁾. Eine ganz analoge Ansicht hat Bornträger⁶⁾ vertreten hinsichtlich der Hemmung der durch Platinchlorid angeregten Wasserstoffentwicklung aus Zink und Schwefelsäure durch Spuren von Sublimat. Das platierte Zink wird hier mit einer dünnen Amalgamschicht überzogen.

Es könnte der Schönbeinschen Theorie der Hemmungserscheinungen bei der Phosphoroxydation, außer dem Einwand von Scharff,

¹⁾ Mihr, Dissert., Marburg 1905, S. 51

²⁾ Moluár, Dissert., Budapest 1888, Ausz. Math. u. nat. Berichte aus Ungarn 2 (1883/84) 419

³⁾ Auch Müller (loc. cit.) hat eine Bindung zwischen dem hemmenden Gas und dem Phosphor selbst in Betracht gezogen.

⁴⁾ Schönbein, Einige Beobachtungen und Bemerkungen über den Einfluß, den gewisse Gasarten auf die Zündkraft des Platins ausüben, Journ. f. prakt. Chem. 29 (1848) 238.

⁵⁾ Nach Schönbein handelte es sich, zum großen Teil im Einklang mit unseren heutigen Ansichten (siehe im folgenden), bei der Schwefelwasserstoffvergiftung des Platins um eine aus diesem Gas auf dem Platin niedergeschlagene Schwefelhülle; bei Kohlenwasserstoffen und Kohlenoxyd sollte der Ueberzug aus Kohlenstoff, und bei phosphor- und arsenhaltigen Substanzen aus metallischem Arsen oder Phosphor bestehen.

⁶⁾ Bornträger, Pharm. Zentralb. [N. F.] 13, 167.

vielleicht noch entgegengehalten werden, daß Grahams Beobachtung einer Unveränderlichkeit des negativen Katalysators nicht wohl in Einklang zu bringen ist mit der Annahme, daß seine Wirkungsweise in der Bindung eines positiven Katalysators besteht; denn selbst eine rein physikalische Bindung muß mit einer gewissen Modifikation der Eigenschaften einhergehen. Zudem wird ein Katalysator, wenn er eine dauernde Bindung eingeht, in einen solchen Zustand versetzt, auf den die früher gegebene Definition der Katalysatoren nicht mehr angewandt werden kann.

Es steht somit die Annahme einer eigentlichen negativen Katalyse insofern in der Luft, als die Reaktionsverzögerung durch die Fremdstoffe gar nicht direkt bewirkt wird, wenigstens überall dort, wo nach der Auffassung von Luther¹⁾ deren Wirkung auf eine Verminderung irgend welcher positiver Katalysatoren hinausläuft²⁾.

Dies ist z. B. der Fall bei der Oxydation des Natriumsulfits³⁾, bei welcher Bigelow⁴⁾ fand, daß eine Anzahl organischer Verbindungen schon in geringer Menge die Fähigkeit besitzt, diese Oxydation stark zu verlangsamen⁵⁾. Die kräftigste Verzögerung bewirkten Benzylalkohol und Benzaldehyd, welchen in abnehmender Reihe folgen: Isobutylalkohol, Mannit, Glyzerin, Phenol und Weinsäure. Auch Alkohol und ausgekochtes Wasser, besonders wenn durch letzteres ein Luftstrom durchgeleitet war⁶⁾, machten einen stark verlangsamenenden Einfluß geltend, während die Kohlensäure das eigentümliche Verhalten zeigte, daß sie gehemmte Reaktionen beschleunigte und ungehemmte verzögerte. Beschleunigung gehemmter Reaktionen bewirkten auch Bernsteinsäure und Ozon.

¹⁾ Siehe z. B. Luther, Ueber Katalyse und Verwandtes, Zeitschr. f. angew. Chem. 19 (1906) 2049.

²⁾ Siehe auch schon Faraday (Ostwalds Klassiker Nr. 87, S. 80), der bei der Knallgasreinigung bei Gegenwart von Platin Verzögerungen durch Zerstörung von Katalysatoren wahrnahm.

³⁾ Siehe auch über die Verzögerung der Sulfitoxydation: Lumière u. Sejewetz, Bull. Soc. Chim. Paris 33 (1905) 444; Phot. Wochenschr. 31 (1905) 24.

⁴⁾ Bigelow, Katalytische Wirkungen auf die Geschwindigkeit der Oxydation des Natriumsulfits durch den Sauerstoff der Luft, Zeitschr. f. physik. Chem. 26 (1898) 498.

⁵⁾ Siehe über den Einfluß der chemischen Konstitution auf die verzögernde Wirkung im Kapitel: Konstitutive Einflüsse in der Katalyse, S. 464.

⁶⁾ Je länger der Luftstrom passierte, desto größer war die beobachtete Hemmung. Die Versuche mit verschiedenen Wasserproben ließen jedoch die größten Differenzen erkennen.

Was die Größenordnung der gefundenen Verzögerungen anbelangt, so sank z. B. die Oxydationsgeschwindigkeit des Natriumsulfit auf die Hälfte, wenn 0,0000014 g Mannit in 1 cem auf die 800fache Menge Natriumsulfit in der Lösung einwirkten.

Die Verzögerung erwies sich als proportional der Mannitkonzentration. War außerdem ein zweiter negativer Katalysator in der Lösung enthalten, wie z. B. Alkohol, so war die gemeinsame verzögernde Wirkung eine additive.

Young¹⁾ erweiterte die Versuche Bigelows dahin, daß er auch bei Alkaloiden, wie Chinin, Morphin, Brucin, Nikotin, Spuren von Tabakrauch, sowie Anilin, Mannit, Hydroxylamin, Ammoniaksalzen und Cyankalium eine zum Teil sehr erhebliche Hemmung der Oxydation des Natriumsulfit feststellte²⁾. Auch dehnte er die Versuche auf die Oxydation des Zinnchlorids aus.

Titoff³⁾ hat nun durch eine überaus sorgfältige Untersuchung den Nachweis erbracht, daß die Verzögerungen, welche Bigelow bei ausgekochtem und durch einen Luftstrom von Kohlensäure befreitem Wasser beobachtete, nicht, wie man angenommen hatte, durch einen negativen Katalysator bedingt werden, den die Luft aus den Reinigungsapparaten mitreißt und an das Wasser abgibt. Titoff zeigte vielmehr, daß die Reaktionsverlangsamung, die mehr und mehr zunimmt, je sorgfältiger ein Wasser gereinigt wird⁴⁾, mit der immer weitergehenden Verminderung von positiven Katalysatoren zusammenhängt.

Als positiver Katalysator wirkt z. B. das Eisen der Glaswände, sowie ein Zusatz von Eisenchlorid, Silbernitrat, Mangansulfat, Kaliumbichromat, Thalliumnitrat, Ammoniummolybdat, und als ein ganz spezifischer Katalysator, der den angegebenen um mehr als das 2000fache überlegen ist, hat sich das Kupfersulfat herausgestellt. Noch ein Milliardstel Grammolekül Kupfersulfat im Liter ($\approx 6,36 \cdot 10^{-11}$ g Cu-Ion im Kubikzentimeter⁵⁾) ließ einen deutlichen Einfluß erkennen.

Ein Tausendstel Molekulargewicht Kupfersulfat in einem mit

¹⁾ Young, Ueber die Verhinderung chemischer Reaktionen durch fremde Substanzen, Journ. Amer. Soc. 23 (1901) 119, 450, 24 (1902) 297.

²⁾ In alkalischer Lösung war die Verzögerung am größten. Die Hemmungserscheinungen erfordern jedoch zu ihrem Auftreten eine gewisse Inkubationszeit. Am Anfang der Versuche konnte nicht nur keine Verzögerung, sondern manchmal sogar eine gewisse Beschleunigung erzielt werden.

³⁾ Titoff, Beiträge zur Kenntnis der negativen Katalyse im homogenen System, Zeitschr. f. physik. Chem. 45 (1908) 641.

⁴⁾ Bei gewöhnlichem destilliertem Wasser war die Reaktionszeit 12–20 Minuten; bei besonders reinem Wasser dagegen 1500–1800 Minuten.

einem Liter ¹⁾ reinsten Wassers angesetzten Reaktionsgemenge ergab eine Vermehrung der Reaktionsgeschwindigkeit um 30 %.

Mit dieser fabelhaften Wirksamkeit ist der Rekord auf dem Gebiete der Katalyse geschlagen. Das Kupfersulfat übertrifft in dieser Beziehung alle anderen Katalysatoren um das 100—1000fache.

Es sei an dieser Stelle erwähnt, daß Raschig ²⁾ eine verwandte starke Wirksamkeit bei dem Kupferchlorid gefunden hat, in dessen Gegenwart große Mengen Sulfid in Schwefelsäure übergeführt werden ³⁾.

Auch Thatcher ⁴⁾ fand, daß der Vorgang $S_2O_3 \rightarrow S_4O_6$, genau so wie die Reaktion $SO_3'' + \frac{1}{2} O_2 = SO_4''$ durch Spuren von Kupferion beschleunigt wird.

Vielleicht steht mit dieser spezifischen Wirkung von Kupfersalzen auf schwefelhaltige Substanzen ⁵⁾ auch die Zerstörung im Zusammenhang, die Thomson ⁶⁾ bei Kautschuk beobachtete, der mit metallischem Kupfer oder mit Kupfersalzen in Berührung war ⁷⁾.

Die meisten anderen Metalle verhalten sich gegenüber Kautschuk völlig indifferent. Nur Platin zeigt eine geringe Einwirkung.

Die Kupferlösungen sind Aenderungen unterworfen. Sehr verdünnte Lösungen verlieren beim Stehen an Wirksamkeit, und bei größeren Kupferkonzentrationen machen sich ebenfalls Unregelmäßigkeiten in ihrer Wirkung geltend.

Bisweilen wird auch eine Anfangsverzögerung wahrgenommen.

¹⁾ In dieser Verdünnung kommt 1 g metallisches Kupfer auf 16 Mill. Liter.

²⁾ Raschig, Ann. Chem. 228 (1885) 1

³⁾ Ebenso bewirkt eine alkalische Kupferlösung eine reichliche Schwefelsäurebildung, während eine saure Lösung diesen Einfluß nicht besitzt.

⁴⁾ Thatcher, Die elektrolytische Oxydation von Natriumthiosulfat und ihr Mechanismus, Zeitschr. f. physik. Chem. 47 (1904) 641.

⁵⁾ Luther, Ueber Katalyse und Verwandtes, Zeitschr. f. angew. Chem. 19 (1906) 2049, sagt, daß Kupfer ganz allgemein die Oxydation der niedrigen Oxydstufen des Schwefels beschleunigt und weist besonders auf die dabei beobachteten Induktionerscheinungen hin, welche er mit der Neigung des einwertigen Cuproions zur Komplexbildung mit den niederen Oxydstufen des Schwefels in Zusammenhang bringt. Siehe Luther u. Schilow, Zeitschr. f. physik. Chem. 46 (1908) 807.

⁶⁾ Thomson, Industries 9, 339.

⁷⁾ Gefäbte Stoffe, welche mit Kautschuk verarbeitet werden oder irgend wie damit in Berührung kommen sollen, dürfen daher dem zur Erhöhung der Lichtechtheit beliebten Kupferungsverfahren nicht unterworfen werden. Gerade bei Tropenartikeln, wo auf besondere Lichtechtheit der verwendeten Farbstoffe abgestellt wird, sollte auf diesen Punkt geachtet werden, vor allem bei den Massenerlieferungen für das Militär in den tropischen Kolonien.

Selbst die Art der Eintragung des Katalysators verändert die Beschleunigung in hohem Grade. Am geringsten ist der Einfluß der Kupfersulfatlösung beim Einpipettieren derselben in das Versuchswasser und dem ruhigen Eintragen des Sulfit. Wird dagegen die Kupferlösung gleichmäßig verteilt, bevor man das Sulfit zusetzt, dem man durch Umschütteln eine möglichst rasche Reaktion ermöglicht, so ist die Wirksamkeit des Katalysators um 26 % größer als im vorigen Fall.

Von den übrigen Katalysatoren, deren Anwesenheit die Oxydation des Sulfit beschleunigt, zeichnen sich Ferrosulfat, kolloidales Platin und Goldchlorid in Konzentrationen von $\frac{1}{50000}$ resp. $\frac{1}{100000}$ normal durch eine anfänglich starke, aber rasch erlahmende Wirkung aus, während das Cerchlorid in einer $\frac{1}{50000}$ normalen Lösung und das Kaliumchloroplatinat in einer $\frac{1}{500000}$ normalen Lösung umgekehrt ein Wachsen der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Zeit erkennen läßt.

Was die Erklärung all dieser Beschleunigungen anbetrifft, so greift Titoff auf die Erklärung durch Zwischenreaktionen zurück¹⁾, indem er sich denkt, daß das Sulfit mit dem Kupferion oder einer Oxydationsstufe desselben ein vom Sauerstoff momentan oxydierbares Zwischenprodukt bildet.

Der oxydierte Körper würde dann in Sulfat und Kuprion zerfallen. Ferner zieht Titoff eine intermediäre Bildung des Kupferperoxyds in Betracht, welches das Sulfit rasch zu oxydieren vermag²⁾.

Gleichviel, wie der Mechanismus der Oxydationsbeschleunigung durch das Kupfersulfat beschaffen sei, so muß diese Beschleunigung nach den Gesetzen der Katalyse mit der Menge des in der Lösung vorhandenen Katalysators wachsen.

Eine Substanz also, die imstande ist, in dem vorliegenden Fall das wirksame Kupferion in eine wenig dissoziierte organische oder komplexe anorganische Verbindung überzuführen, wird als „negativer Katalysator“ und zwar proportional ihrer Menge wirken, indem natürlich um so mehr Kupferion in der Lösung inaktiviert wird, je größer die Quantität des Kupfer bindenden negativen Katalysators ist. Die resultierende Konstante des katalysierten Versuchs nimmt mit anderen Worten proportional der Quantität des negativen Katalysators ab.

Wenn Cu die Konzentration des positiven, N diejenige des

¹⁾ Ostwalds Einwand gegen die Möglichkeit von Zwischenreaktionen bei negativen Katalysen (vgl. das Kapitel: Definition und Gesetze der Katalyse, S. 189) ist durch die Auffassung von Luther beseitigt, der die Wirkung der negativen Katalysatoren in einer Bindung von positiven sieht.

²⁾ Julius Meyer, Ber. d. chem. Ges. 35 (1902) 8952.

negativen Katalysators und CuN die Konzentration der schwer dissoziierbaren Verbindung beider bedeutet, so ist:

$$k = \frac{\text{Cu} \cdot \text{N}}{\text{CuN}} \quad \text{Cu}' = k \frac{\text{CuN}}{\text{N}}.$$

Ist Cu' gegenüber N sehr klein oder CuN sehr groß, so ist CuN praktisch konstant und es ist dann Cu' umgekehrt proportional N. Ist der negative Katalysator Mannit und wird bei konstant gehaltener Mannitmenge die Cu'-Konzentration vergrößert, so nimmt die Geschwindigkeit nicht proportional der Kupferquantität zu, sondern langsamer, wie wir dies in ähnlicher Weise bei der Wirkung von Katalysatoren mit beschränkter „Lebensdauer“ kennen gelernt haben. Umgekehrt wächst bei konstant gehaltener Kupferkonzentration und abnehmender Mannitmenge die Geschwindigkeit schneller als dem Proportionalitätsgesetz entspricht.

Um die Wirkung eines Grammolekuls Kupfersulfat zu kompensieren, sind 1800 Grammoleküle Mannit notwendig, während $\frac{1}{1000000}$ Grammoleküle Zinnchlorür hinreichen, um eine $2 \cdot 10^{-7}$ normale Kupfersalzlösung zu kompensieren¹⁾.

Das Zinnchlorür ist also noch mehr als 150mal stärker negativ katalytisch wirksam als Mannit und dürfte wohl der stärkste bekannte negative Katalysator sein. Absolut genommen steht es jedoch dem Kupfersulfat um das 20–85fache nach.

Nicht immer erscheint der positive oder negative Charakter eines Katalysators so ausgesprochen.

Es kommt vielmehr auch vor, daß je nach den Bedingungen der Katalysator in diesem oder jenem Sinne wirkt und im Verlaufe seiner Tätigkeit seine Richtung ändert.

Das Kaliumchloroplatinat z. B. verzögert anfangs die Sulfityoxydation, um hierauf seine Wirkung in eine beschleunigende umzuwandeln.

Umgekehrt macht sich bei Zusatz von $\frac{1}{2000}$ normaler Natronlauge gerade anfangs eine rasche Umsetzung des Sulfits geltend, die aber allmählich einer starken Verzögerung weicht.

Da auch bei der Kombination von Kupfersulfat und Natronlauge²⁾ ähnliche Verhältnisse beobachtet werden, so ist nicht aus-

¹⁾ Ueber die gegenseitige Beeinflussung positiver und negativer Katalysatoren siehe auch das Kapitel: Die katalytischen Wechselwirkungen, S. 552 ff.

²⁾ 25000 Grammoleküle des negativen Katalysators Natronlauge sind notwendig, um ein Molekül Kupfersulfat zu kompensieren. Natriumkarbonat ist noch ca. 12mal schwächer als Natronlauge.

geschlossen, daß der Wechsel zwischen Beschleunigung und Verzögerung durch die von den gegenseitigen Konzentrationen abhängige Summationswirkung gleichzeitig anwesender negativer und positiver Katalysatoren in der Lösung bedingt wird, die das tatsächliche Verhalten eines einheitlich katalytisch wirkenden Zusatzes zu verdecken vermag.

Auch das Maximum, welches die Beschleunigung der Sulfit-oxydation mittels Kohlensäure sowie Salzsäure¹⁾ aufweist, könnte vielleicht mit gleichzeitig anwesenden anderen Katalysatoren in Beziehung gebracht werden.

Ähnliche Beobachtungen eines Richtungsumschlages der katalytischen Wirkung, je nach der Konzentration des Katalysators, gehören übrigens keineswegs zu den Seltenheiten.

Schon Young²⁾ stellte bei seinen Versuchen fest, daß zu Beginn der Wirkung bisweilen eine Beschleunigung an Stelle der sich erst allmählig entwickelnden Verzögerung Platz greift. Ferner beobachtete Lintner³⁾, daß stärkere Säurekonzentrationen das Fermentativvermögen der Diastase hemmen⁴⁾, während minimale Säuremengen, wie schon Kjeldahl⁵⁾ fand, einen günstigen Einfluß ausüben.

Wie geringe Mengen starker Säuren wirken die schwachen Säuren, Kohlensäure und Milchsäure, sowie ferner das Asparagin, und zwar lassen diese Substanzen bei gewissen Konzentrationen ein Optimum erkennen⁶⁾.

Auch Neutralsalze, besonders das Chlorkalium, üben, je nach der Konzentration, einen günstigen oder ungünstigen Einfluß auf die Diastasewirkung aus⁷⁾, im Gegensatz zu den Salzen der schweren

¹⁾ Bei Zusatz von $\frac{1}{100}$ normaler Salzsäure, in starker saurer Lösung also, ist die Reaktionsgeschwindigkeit äußerst gering. Bei schwächeren Konzentrationen wirkt die Salzsäure dagegen beschleunigend und erreicht das Maximum ihrer positiven Wirksamkeit bei einer Konzentration von $\frac{1}{5000}$ norm. Mannit hemmt die Beschleunigung durch Salzsäure noch mehr als die Beschleunigung durch Kupfersulfat, ein Beweis, daß die negativen Katalysatoren nicht auf die Reaktion selbst, sondern auf deren positive Katalysatoren einzuwirken vermögen.

²⁾ Young, loc. cit.

³⁾ Lintner, Studien über Diastase, Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 36 (1887) 481.

⁴⁾ Siehe auch Zentr. f. physik. Chem. (Ref.) 4 (1889) 484.

⁵⁾ Kjeldahl, Meddelelser fra Carlsberg Laboratoriet 2 (1879).

⁶⁾ O. Mohr, Einfluß der Kohlensäure auf die Diastasewirkung, Ber. d. chem. Ges. 35 (1902) 1024.

⁷⁾ Siehe auch A. Meyer, Die Lehre von den chemischen Fermenten, S. 79.

Metalle, Kupfersulfat usw., die wie die Alkalien nur hemmend auf das Ferment zu wirken vermögen.

Wie die Wirkung der Diastase, so wird auch diejenige des Invertins durch Säuren beeinflusst, und zwar zeigte sich, daß die Schwefelsäure in geringer Menge die Hydrolyse begünstigt, während größere Quantitäten die letztere hemmen. Ferner zeigte Kuttner¹⁾, daß das Lecithin in bestimmten Proportionen die peptischen, tryptischen und lipolytischen Verdauungsfermente aktiviert, während es die nämlichen Fermente in anderen Proportionen hemmt.

Auf ebensolche eigenartige Beziehungen stieß Flemming²⁾ bei der Erstarrung der kolloidalen Kieselsäure, indem Wasserstoffionen auf diesen Vorgang mit abnehmender Konzentration erst verzögernd, dann beschleunigend wirken, während sich die Hydroxylionen gerade entgegengesetzt verhalten.

Bei der Wirkung der Hämase konnte Senter³⁾ ebenfalls hierhergehörige Tatsachen feststellen, die er mit Schwankungen der inneren Reibung der Lösungen in Beziehung brachte. Er fand in verdünnten Neutralsalzlösungen häufig eine Beschleunigung, die in konzentrierten Lösungen in Verzögerung übergeht⁴⁾, und beim Verdünnen von $\frac{1}{4000}$ Normalnatronlauge auf $\frac{1}{10000}$ Normallösungen geht die Verzögerung in Beschleunigung über, die bei weiterem Verdünnen auf $\frac{1}{50000}$ normal wieder verschwindet. Ähnliches fand Jacobson⁵⁾ auch bei anderen Fermenten, und die nämlichen Beobachtungen machten Bredig und Reinders⁶⁾ bei der Katalyse des Wasserstoffperoxyds durch kolloidales Gold, sowie Bredig und Müller v. Berneck⁷⁾ bei der entsprechenden Platinkatalyse. Nur liegen die Konzentrationsgrenzen zur Erreichung des Geschwindigkeitsmaximums bei Alkali-

¹⁾ Kuttner, Zeitschr. f. physiol. Chem. 50 (1907) 472.

²⁾ Flemming, Ueber die Gerinnungsgeschwindigkeit der kolloidalen Kieselsäure, Zeitschr. f. physik. Chem. 41 (1902) 427.

³⁾ Senter, Das Wasserstoffsperoxyd zersetzende Enzym des Blutes, Ebenda 44 (1903) 257.

⁴⁾ Im Einklang mit der merkwürdigen Ausnahmestellung, welche den Sulfaten manchmal eigentümlich ist, fanden Bredig und Müller v. Berneck beim Kaliumsulfat und Senter (loc. cit.) beim Natriumsulfat gerade umgekehrt in konzentrierter Lösung eine Beschleunigung der Platin- bzw. der Hämasekatalyse des Wasserstoffperoxyds. Siehe auch die Befunde Jacobsons (folgende Fußnote) bei anderen Fermenten.

⁵⁾ Jacobson, Zeitschr. f. physiol. Chem. 16 (1891) 840.

⁶⁾ Bredig u. Reinders, Zeitschr. f. physik. Chem. 37 (1901) 328.

⁷⁾ Bredig u. Müller v. Berneck, Ueber anorganische Fermente, loc. cit. S. 324, Fußnote 2.

zusätzen bei den anorganischen Fermenten höher als bei den physiologischen ¹⁾).

Einen ebensolchen Wechsel zwischen Beschleunigung und Verzögerung konstatierten auch Bredig und Müller v. Berneck ²⁾ bei der Eisensulfatkatalyse des Wasserstoffperoxyds, auf welche schwache Säurekonzentrationen einen beschleunigenden, stärkere Konzentrationen dagegen einen hemmenden Einfluß ausüben.

Unter im übrigen vergleichbaren Bedingungen erhielt Bredig bei einem Zusatz von 0,01 normalem Ferrosulfat in verschiedenen sauren Lösungen folgende Differenzen bezüglich der Wasserstoffperoxydzersetzung

Säuregehalt der Lösungen	Zersetzung nach		
	80 Minuten	90 Minuten	180 Minuten
0,003 normale H_2SO_4	74,8 %	98,0 %	—
0,05 " H_2SO_4	9,0 %	—	46,5 %

Endlich sei noch erwähnt, daß auch Kanitz ³⁾ für die tryptische Verdauung ein Optimum der Hydroxylionenwirkung auffand, welches zwischen den Konzentrationen von 0,005—0,014 normal liegt; dasselbe zeigten Jacobson ⁴⁾ für die Wasserstoffperoxydkatalyse durch Emulsin, Pankreas, Malzenzym usw., und Bredig ⁵⁾ für die nämliche Katalyse durch kolloidales Platin und Kupferperoxyd. Große Mengen Alkali hemmen die katalytische Wirksamkeit.

Da es sich in all den erwähnten Fällen um kolloidale Kata-

¹⁾ Bei der Goldkatalyse ist der anfangs enorm begünstigende Einfluß des Alkalis besonders deutlich, da in neutraler und saurer Lösung die Wirkung des Goldes gegenüber der des Platins verschwindend ist. Dagegen wird die Iridiumkatalyse des Wasserstoffperoxyds nach Bredig und Brossa nicht durch Alkalien beschleunigt. Bei den kolloidalen Lösungen dieses Metalls wirkt dagegen Säure als Aktivator. Siehe Brossa, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 66 (1908) 162. Ueber das katalytische Verhalten des kolloidalen Palladiums siehe die Abhandlung von Paal und Hartmann, Ueber die Knallgaskatalyse, *Journ. f. prakt. Chem.* [N. F.] 80 (1909) 387. Es hat sich hierbei herausgestellt, daß die Reaktion mit steigendem Sauerstoffgehalt verzögert wird, während steigender Wasserstoffgehalt eine Reaktionsbeschleunigung bedingt. Vgl. ferner Paal u. Gerum, *Ber. d. chem. Ges.* 41 (1908) 813; Paal u. Hartmann, *Ebenda* 42 (1909) 3980, über Reduktionen in Gegenwart von Palladium.

²⁾ Bredig, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 31 (1899) 278.

³⁾ Kanitz, *Zeitschr. f. physiol. Chem.* 37 (1902) 75.

⁴⁾ Jacobson, loc. cit. S. 323, Fußnote 5.

⁵⁾ Bredig, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 31 (1899) 301.

lysatoren handelt, so könnte man versucht sein, die Abhängigkeit der Wirksamkeit von einer gewissen Elektrolytkonzentration des Mediums mit einem durch den Elektrolytgehalt der Lösung bestimmten Auflockerungszustand des katalysierenden Kolloids in Zusammenhang zu bringen, ähnlich, wie z. B. die normale Erregbarkeit eines Muskels an einen gewissen Grad der Auflockerung seiner Kolloide gebunden ist, die durch einen bestimmten Gehalt verschiedener, einander antagonistisch beeinflussender Ionen bedingt wird ¹⁾.

Von Pappada ²⁾ ist auch die Theorie aufgestellt worden, daß die katalytische Wirkung dem kolloidalen Zustand, d. h. der feinsten Zerteilung der suspendierten Teilchen zuzuschreiben sei, weil die namlichen Substanzen, welche die Wasserstoffperoxydkatalyse hemmen, die Eigenschaft haben, entweder die Kolloidgerinnung zu befördern oder nach Art der Blausäure, des Sublimats und des Schwefelwasserstoffs den kolloidalen Zustand auf chemischem Wege zu verändern, während die diesen kolloidalen Zustand begünstigenden Agentien umgekehrt eine Verstärkung der katalytischen Wirkung bedingen sollen.

Dieser Annahme ist jedoch entgegenzuhalten, daß Bredig und Müller v. Berneck ³⁾ bei der Eisensulfatkatalyse des Wasserstoffperoxyds den Nachweis erbracht haben, daß nicht das kolloidale Eisenhydroxyd das wirksame Agens ist, wie dies Spring ⁴⁾ angenommen hatte; denn gerade die kolloidale Form des Eisenhydroxyds erwies sich als die unwirksamste von allen. Auch sind durchaus nicht alle Kolloide Katalysatoren. Und endlich sind Richtungsänderungen in der katalytischen Wirksamkeit auch bei nicht kolloidalen Katalysatoren beobachtet worden.

So fand Eckstädt ⁵⁾ bei der Untersuchung der Beschleunigung,

¹⁾ J. Loeb, Ueber die erregende und hemmende Wirkung der Elektrolyte auf Muskelsuckungen und auf die Ueberempfindlichkeit der Haut, Decennial Publications of the University of Chicago; Derselbe, Ist die erregende und hemmende Wirkung der Ionen eine Funktion ihrer elektrischen Ladung? Archiv f. d. ges. Physiol. 91 (1902) 248; Loeb u. Gries, Weitere Untersuchungen über die entgiftenden Ionenwirkungen und die Rolle der Wertigkeit der Kationen bei diesen Vorgängen, Archiv f. d. ges. Physiol. 93 (1902) 246, siehe auch Koch, Zeitschr. f. physiol. Chem. 36 (1902) 184, 37 (1903) 181.

²⁾ Pappada, Ueber die Katalyse des Wasserstoffsuperoxyds, Gaz. chim. ital. 37 (1907) II, 167, 172.

³⁾ Bredig u. Müller v. Berneck, loc. cit. vorige Seite, auf S. 280 u. 281 der Bredig'schen Arbeit.

⁴⁾ Spring, Bull. de l'Acad. royal de Belgique [3] 30 (1895) 48.

⁵⁾ Eckstädt, Die Reaktion zwischen Salpetersäure und Jodwasserstoff, Zeitschr. f. anorg. Chem. 29 (1901) 51.

welche Ferroion auf die Reaktion zwischen Salpetersäure, salpetriger Säure und Jodwasserstoff ausübt, daß ausgeschiedenes Jod erst verlangsamt und dann beschleunigt, nachdem die Hälfte oder zwei Drittel des Jodwasserstoffs zersetzt sind.

Ferner zeigte Rohland ¹⁾, daß bei der Hydratation von Calciumoxyd, Natriumsulfat und Portlandzement, außer ausgesprochen beschleunigenden und verzögernden Substanzen, auch solche Stoffe vorkommen, die von bestimmten Konzentrationen an die Richtung ihrer Wirksamkeit ändern, was nach Rohland mit einer Aenderung der Löslichkeit der sich hydratisierenden Substanz zusammenhängt, da eine Löslichkeitserhöhung eine Hydratationsbeschleunigung, eine Löslichkeitserniedrigung dagegen eine Hydratationsverzögerung bedingen soll.

Auch Trey ²⁾ beobachtete, daß die beschleunigende Wirkung, welche Neutralsalze auf den Rotationsrückgang der wäßrigen Lösungen des Glykoseanhydrids ausüben, mit steigendem Salzgehalt in eine verzögernde Wirkung umschlägt.

Ebenso fand Ericson-Aurén ³⁾, daß ein Zusatz von manchen Chloriden zu Salzsäure erst eine Abnahme der Auflösungsgeschwindigkeit des Zinks bedingt. Mit steigendem Salzzusatz geht diese Abnahme in ein Ansteigen über, auf welches nach Passieren eines Maximums wieder eine Abnahme folgt.

Anknüpfend an die Arbeiten von Raýman und Šulc ⁴⁾, welche bei Iridium und nach Šulc ⁵⁾ auch bei Palladium, im Gegensatz zu den anderen in Pulverform angewandten Metallen der Platingruppe, eine Verzögerung der Rohrzuckerinversion durch sehr verdünnte Salzsäure und Schwefelsäure wahrgenommen hatten, stellten endlich Plzák und Hušek ⁶⁾ fest, daß das im Wasserstoffstrom bis zur Rotglut erhitzte

¹⁾ Rohland, Ueber die Ursachen der Beeinflussung der Hydratationsgeschwindigkeit einiger anorganischen Reaktionen durch positive und negative Katalysatoren, Zeitschr. f. anorg. Chem. 31 (1902) 487; siehe auch Rohland, Ebenda 21 (1899) 28; Ber. d. chem. Ges. 33 (1900) 2891, vgl. ferner Zeitschr. f. angew. Chem. 4 (1891) 593; siehe auch Landrin, Ann. Chim. Phys. [5] 3 (1874) 433.

²⁾ Trey, Ein weiterer Beitrag zur Birotation der Glykose, Zeitschr. f. physik. Chem. 22 (1897) 424.

³⁾ Ericson-Aurén, Ueber die Auflösungsgeschwindigkeit von Zink in sauren Lösungen, Zeitschr. f. anorg. Chem. 27 (1901) 209.

⁴⁾ Raýman u. Šulc, Katalytische Hydratation durch Metalle, Zeitschr. f. physik. Chem. 21 (1896) 481; Orig.-Abhandl. d. böhm. Akad. in Prag, 1897.

⁵⁾ Šulc, Hydrolyse der Polysaccharide und Esterzersetzung unter der katalytischen Wirkung einiger Metalle, Ebenda 33 (1900) 47.

⁶⁾ Plzák u. Hušek, Die Inversion des Rohrzuckers, hervorgerufen durch Platinmetalle, Ebenda 47 (1904) 733.

und in Vakuum erkaltete Palladium nur anfangs etwas verlangsamt wirkte und daß diese Verlangsamung dann plötzlich in eine Beschleunigung überging. Es beruhte diese Verlangsamung jedoch auf einer Verunreinigung des Palladiums mit Zink ¹⁾ oder Mangan, und nach gründlicher Reinigung des Palladiums machte sich wie bei den übrigen Metallen der Platingruppe ²⁾ nur ein beschleunigender Einfluß geltend, der allem Anschein nach auf die Bildung saurer Zersetzungsprodukte des Zuckers zurückzuführen ist ³⁾.

Die katalytische Hydratation durch Metalle ist also, nebenbei bemerkt, nur eine indirekte, durch die Produkte der katalytischen Zuckeroxydation bedingte Erscheinung, die man als sekundäre Autokatalyse bezeichnen könnte, weil die Wirkung wie bei den echten Autokatalysen nur ganz allmählich auftritt, in dem Maße, als sich die katalysierenden Zersetzungsprodukte aus dem Zucker bilden.

Bei der Inversion mit reinem, ungesäuertem Wasser konnten Plzák und Hušek sowohl beim Platin als beim Palladium erst nach der dritten Stunde eine merkliche Inversion konstatieren. Diese Beispiele zeigen, daß auch bei nicht kolloidalen Katalysatoren durch irgendwelche Verunreinigung eine solche Uebereinanderlagerung positiver und negativer Einflüsse zustande kommt, daß mit dem Wechsel der äußeren Bedingungen bald der eine und bald der andere vorherrschen kann ⁴⁾.

Bei kolloidalen Katalysatoren mag dann als komplizierendes Moment noch der mit den Eigenschaften des Mediums variierende Grad der Auflockerung der Teilchen hinzukommen.

¹⁾ Auch Lindet, *Compt. rend.* 138 (1904) 508, konstatierte beim Zink, sowie ferner beim Kobalt, Eisen, Kadmium und Magnesium eine Verzögerung, beim Kupfer, Zinn, Wismut und Blei dagegen eine Beschleunigung der Rohrzuckerinversion und bringt dies in Zusammenhang mit der Fähigkeit, Hydroxyde zu bilden, die, je nachdem sie Wasserstoff oder Hydroxyl abspalten, die Inversion beschleunigen oder verzögern.

²⁾ Auch Iridium läßt in reinem Zustand eine, wenn auch schwache, beschleunigende Wirkung auf die Inversion erkennen.

³⁾ Siehe Vondracek, Einfluß der Metalle auf die Hydrolyse des Rohrzuckers, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 50 (1905) 580; *Zeitschr. f. anorg. Chem.* 29 (1902) 89.

⁴⁾ Erwähnt sei an dieser Stelle auch eine Arbeit von Mumm, Ueber die Einwirkung von Sauerstoff auf wäßrige Lösungen und über die Vorgänge bei der elektrolytischen Wasserzersetzung und in der Knallgaskette, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 50 (1905) 459, wozu der Verfasser seine Meinung darüber äußert, wie in einem bestimmten Fall ein Katalysator einmal im positiven, das andere Mal im negativen Sinne reagieren kann.

Ob es aber auch durchaus einheitliche kolloidale oder nicht kolloidale Katalysatoren gibt, die durch eine bloße Schwankung im Grad der sauren oder alkalischen Reaktion des Mediums ihre positive Wirksamkeit in eine negative oder umgekehrt zu verwandeln vermögen, kann noch nicht entschieden werden.

Die Frage wird häufig mit der Entscheidung darüber zusammenfallen, ob ein solcher Wechsel des Reaktionsgrades instande ist, die Chancen zur Bildung komplexer Verbindungen einer katalysierenden Substanz zu verändern, denn die Bedeutung dieses Punktes geht aus dem folgenden hervor.

Worauf beruht die Wirkung negativer Katalysatoren?

Bei den Versuchen von Titoff ist das Charakteristikum der negativen Katalysatoren, Mannit, Zinnsalz, Cyankalium, Natriumnitrit, Ammoniak, Chlorammonium und Ferriammoniumsulfat, daß sie instande sind, mit dem spezifischen Katalysator der Sulfitoxydation, dem Kupfersulfat, unter Komplexbildung zu reagieren ¹⁾.

In gleicher Weise fanden auch Bredig und Walton ²⁾, daß als Verzögerer der Jodionenkatalyse des Wasserstoffperoxyds alle Substanzen fungieren, die mit dem Jodion unter Komplexbildung zu reagieren vermögen, und zwar ergab sich die Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit als direkt proportional der Menge des eliminierten Jodions

Solche negative Katalysatoren der Wasserstoffperoxydzersetzung sind z. B. das Quecksilberjodid, sowie das Jod, welches letzteres das Jodion J^- in das Ion J_3^- überführt ³⁾.

Die katalytische Wirkung einer jodhaltigen Jodkaliumlösung läßt sich berechnen. Jakowkin ⁴⁾ hat bei gegebenem Jodzusatze gezeigt, wieviel Jodkalium neben KJ , noch frei vorhanden ist ⁵⁾

Aus dem nämlichen Grunde der Komplexbildung wird auch, wie

¹⁾ Siehe auch im vorigen Kapitel die Eliminierung des die Schwefelsäurebestimmung störenden Eisens durch Komplexbildung.

²⁾ Bredig u. Walton, Zeitschr. f. physik. Chem. 47 (1904) 185.

³⁾ Bei der Wasserstoffperoxydkatalyse mittels Hamase wirkt die Gegenwart des Trijodions J_3^- ausgesprochen giftig.

⁴⁾ Jakowkin, Zeitschr. f. physik. Chem. 20 (1896) 19.

⁵⁾ Die analytische Anwendbarkeit der Jodionenkatalyse wird im speziellen Teil behandelt

Slator¹⁾ gefunden hat, die Zersetzung des Aethylenjodids bei Gegenwart von Jodkalium durch Jod und Quecksilberjodid vermindert; denn die Reaktionsgeschwindigkeit ist proportional der jeweilig vorhandenen Jodionenkonzentration.

Ähnliche Verhältnisse scheinen vorzuliegen bei dem von Bray²⁾ untersuchten Vorgang, wo freies Jod die Reaktionsgeschwindigkeit um 15—20 % herabsetzt, während Ferrosulfat die Reaktion sehr stark beschleunigt. Die Bildung einer komplexen Chrom-Vanadinsäureverbindung macht ferner Reichard³⁾ verantwortlich für die starke Beeinträchtigung der Empfindlichkeit, welche die Vanadinsäure⁴⁾ und ihre Salze bei dem Nachweis der Chromsäure mittels Wasserstoffperoxyd verursachen. Es läßt sich jedoch der schädliche Einfluß der Vanadinsäure dadurch eliminieren, daß man sie durch Zusatz von Natriumphosphat oder Arsenat zur Komplexbildung mit diesen Stoffen zwingt.

An Komplexbildung haben auch Bredig und Reinders⁵⁾ bei der Vergiftung der kolloidalen Goldlösungen durch Cyankalium gedacht, indem sie die Entstehung der löslichen Verbindung $\text{KAu}(\text{CN})_2$ ins Auge faßten. Sie verließen diese Idee jedoch wegen des stöchiometrischen Mißverhältnisses, welches zwischen der Menge des Goldes und den zur Vergiftung hinreichenden Cyankaliummengen besteht.

Dagegen beruht der Rückgang der Verseifungsgeschwindigkeit des Aethylacetats durch Natronlauge, welchen Kullgren⁶⁾ bei Zusatz von Nichtelektrolyten, wie Rohrzucker, Glycerin, Aceton, Methyl- und Aethylalkohol beobachtete, wenigstens zum Teil auf der Bildung einer schwer dissoziierbaren Verbindung zwischen dem Nichtelektrolyten und dem verseifenden Agens. So entsteht bei Gegenwart von Rohrzucker Natriumsaccharat.

Auf eine Bindung der Säure durch an die Lösung abgegebenes Alkali ist weiter die Verminderung der Inversionsgeschwindigkeit des Rohrzuckers zurückzuführen, welche Speranski⁷⁾ bei einem Zusatz

¹⁾ Slator, Journ. Chem. Soc. 85 (1904) 1697.

²⁾ Bray, Die Reaktionsgeschwindigkeit von Lösungen, die Jodkalium, Kaliumchlorat und Salzsäure enthalten, Journ. physical Chem. 7 (1908) 92

³⁾ Reichard, Zeitschr. f. anal. Chem. 40 (1901) 577.

⁴⁾ Molybdän- und Wolframsäure verhalten sich analog.

⁵⁾ Bredig u. Reinders, loc. cit.

⁶⁾ Kullgren, Einwirkung von Nichtelektrolyten auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Verseifung von Aethylacetat, Bihang till K. Svenska Vet.-Akad. Handlingar 24 (1898) Abt. 2, Nr. 3.

⁷⁾ Speranski, Ueber den Einfluß von Glasoberflächen auf die Reaktionsgeschwindigkeit, Zeitschr. f. physik. Chem. 5 (1890) 607

von Glaswolle. zum Reaktionsgemisch beobachtet hat. Möglicherweise ist ferner die Verringerung der Auflösungsgeschwindigkeit von Zink in Säuren, die nach Ericson-Aurén¹⁾ durch Nichtelektrolyte, wie Methylalkohol, Äthylalkohol, Glycerin, Mannit, Traubenzucker und Resorcin hervorgerufen wird, mit einer Bindung von Wasserstoffionen in Zusammenhang zu bringen.

Auch physiologische Beispiele könnten vielleicht für die Bindung positiver und negativer Katalysatoren herangezogen werden, da nach Poehl²⁾ die Toxine negative Katalysatoren³⁾ der Oxydationen sein sollen, deren Wirkung durch positive Katalysatoren, wie Cerebrin und Spermin aufgehoben werden könnte, während im Gegensatz zu den letztgenannten das Chloradrenal die Reduktionsprozesse beschleunigt.

Ferner büßt Salzsäure ihre antiseptische Wirkung in Gegenwart von Eiweißstoffen zum großen Teile ein, da das Eiweiß die Salzsäure bindet⁴⁾.

Möglicherweise wird ferner die von Henri⁵⁾ beobachtete Verlangsamung der Inversion durch Diastase mit steigender Neutralsalzkonzentration durch eine Bindung zwischen Salz und Diastase bedingt. Es kann sich aber hier ebenso wie bei der von Senter⁶⁾ gefundenen Verzögerung der Hämasewirkung⁷⁾ durch Salzsäure, Schwefelsäure, Benzoesäure, Bernsteinsäure usw., welche proportional der Wasserstoffionenkonzentration erfolgt, mit noch größerer Wahrscheinlichkeit um eine Beeinflussung des kolloidalen Zustandes des Fermentes handeln⁸⁾.

¹⁾ Ericson-Aurén, loc. cit.

²⁾ Poehl, Wirkungen der Katalysatoren auf die Funktionen des Organismus, Compt. rend. 135 (1902) 1141.

³⁾ Vgl. auch die Abhandlung von Liebermann, Ueber die immunisierenden Substanzen als Katalysatoren, Deutsche med. Wochenschr. 32 (1905) Nr. 7.

⁴⁾ Kabibel, Arch. Hyg. 10 (1890) 382.

⁵⁾ Henri, Der Einfluß des Druckes auf die Inversion des Rohrzuckers durch Diastase. Wirkung einiger Neutralsalze auf die Inversion des Rohrzuckers durch Diastase, Compt. rend. Soc. Biol. 54, 22 März 1902.

⁶⁾ Senter, Zeitschr. f. physik. Chem. 44 (1903) 247, 51 (1905) 678.

⁷⁾ Loew, Katalase, U. S. Depart. of agricult. Report 1901, Nr. 68, fand bei seiner Katalase ebenfalls eine hemmende Wirkung von Säuren, wie auch von Basen und Salzen. Von letzteren verzögerten besonders die Nitrata, schwächer die Chloride und Sulfate. Ferner erwiesen sich als Gifte: Sublimat, Formaldehyd, Hydroxylamin, salpetrige Säure, Schwefelwasserstoff und Phenol.

⁸⁾ Auf einer Säurevergiftung soll nach Senter auch die von Liebermann, Pflügers Archiv 104 (1904) 176, bei Gegenwart von Indigolösung oder Guajak tinktur beobachtete Verzögerung der Wasserstoffperoxydzerlegung durch Platin oder die

Auch Bredig und Müller v. Berneck zeigten, daß ihre kolloidalen Metallösungen wie die kolloidalen Fermente durch Elektrolytzusatz ausgeflockt werden ¹⁾.

Nach Hardy ²⁾, Linder und Picton ³⁾ wirken die Säuren bei der Kolloidfällung ebenfalls proportional ihrer durch die Wasserstoffionenkonzentration bedingten Leitfähigkeit. Zu bemerken ist jedoch, daß die Hämasefällung durch Säuren im Gegensatz zur Kolloidfällung reversibel ist.

Bisweilen kommt es vor, daß der positive Katalysator durch eine reaktionseigene Substanz in eine schwer dissoziierbare Verbindung übergeführt wird. Bei Ketonsynthesen mit Hilfe von Aluminiumchlorid wird dieses z. B. durch das entstandene aromatische Keton gebunden, und man bedarf daher nach Gattermann eines großen Ueberschusses an Aluminiumchlorid ⁴⁾.

Auf einen weiteren besonderen Fall der Katalysatorenbindung hat Ostwald ⁵⁾ aufmerksam gemacht. Er fand, daß Ferricyankalium und eine Anzahl anderer neutraler Salze imstande sind, die Oxydations-

Enzyme des Malzaussuges beuhen, da sich aus der Indigosulfosäure Spuren von Schwefelsäure abspalten konnten, welche die Katalyse hemmen.

¹⁾ Siehe auch die in erster Linie von der Konzentration der Wasserstoffionen abhängige Giftwirkung der Säuren auf Keimlinge, kleine Pflanzen und Fische, Kahlenberg u. Austin, Journ. physical Chem. 4 (1900) 553, 5 (1901) 113, 339; Clark, Ebenda 3 (1899) 263, Cameron u. Breazeale, Ebenda 8 (1904) 1; Loew, Science 18 (1903) 3040. Nebenbei haben sich jedoch bei den erwähnten Untersuchungen auch spezifische Wirkungen bestimmter Anionen geltend gemacht. So fand Senter bei der Hämase die Salpetersäure giftiger, die Essigsäure weniger giftig, als ihrer Wasserstoffionenkonzentration entspricht (da NO₃ verzögernd, CH₃-COO' beschleunigend auf die Wasserstoffperoxydzersetzung wirkt), während die übrigen eben erwähnten Forscher bei ihren Objekten umgekehrt eine stärkere Giftwirkung der Essigsäure konstatierten. Ebenso erhielt Senter bei der Nebeneinanderstellung der Saurekonzentrationen, welche hinreichen, die Wirkung der Invertase auf Zucker zu verhindern (siehe Fernbach, Thèse, Paris 1890), für Oxalsäure und Bernsteinsäure größere Werte, als der Stärke der Säure entspricht. Senter denkt an die Möglichkeit, daß eine partiell hydrolysierte Verbindung zwischen Säure und Enzym diese Anomalien verschulde.

²⁾ Hardy, Proc. Royal Soc. 66 (1899/1900) 110

³⁾ Linder u. Picton, Journ. Chem. Soc. 67 (1895) 66

⁴⁾ Vgl. über die reaktionshindernde Wirkung aromatischer Ketone Boeseken, Rec. trav. chim. Pays-Bas 19 (1900) 19; Kionberg, Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 61 (1900) 494, Goldschmidt u. Larsen, Ueber die katalytische Wirkung von Metallchloriden, Zeitschr. f. physik. Chem. 48 (1904) 424

⁵⁾ Ostwald, Ueber Oxydations- und Reduktionsvorgänge, Zeitschr. f. physik. Chem. 2 (1888) 127.

geschwindigkeit unter dem Einfluß von Säuren zu vermindern, da sich die Säure mit dem Salz unter Frewerden der schwächeren Säure teilweise umsetzt¹⁾.

Diese Art der Reaktionsverzögerung wird sich bei allen Katalysen durch Wasserstoff- und Hydroxylionen geltend machen, wenn Salze schwacher Säuren, resp. schwacher Basen zugegen sind.

Eine Substanz kann ferner dadurch zum „negativen Katalysator“ werden, daß sie mit dem sich umsetzenden Körper selbst eine widerstandsfähigere Verbindung eingeht.

Dies ist nach Hanriot²⁾ der Fall bei der Bluthypase, die schon durch sehr geringe Säuremengen ihre Fettverseifungsfähigkeit einbußt. Durch Alkali oder große Verdünnung soll die Verbindung wieder zersetzt und das Ferment regeneriert werden.

Eine Veränderung des Substrates durch den negativen Katalysator nimmt auch Senter (loc. cit.) an, um die Verzögerung der Wasserstoffperoxydzersetzung durch Chlorionen zu erklären, welche Verzögerung Bredig (loc. cit.), Kastle und Loewenhardt³⁾ bei der Platinkatalyse und Senter selbst bei der Hämasekatalyse erwähnen. Dem Chlorion analog verhält sich das Bromion, während das Fluorion eine viel schwächer verzögernde Wirkung ausübt, wie denn letzteres ganz allgemein nur relativ schwach giftig ist⁴⁾.

Des weiteren zieht Arrhenius⁵⁾ zur Erklärung der Abnahme der Verseifungsgeschwindigkeit durch Zusatz von Chloriden, außer einer Verminderung des Dissoziationsgrades der Natronlauge, die Bildung einer Verbindung zwischen Ester und Salz heran, und Raudnitz⁶⁾ hat gegenüber Bredig und Ikeda⁷⁾, die eine direkte Einwirkung des Giftes auf den Katalysator annehmen, die Ansicht verfochten, daß die katalysierte Substanz oder deren Umsetzungsprodukte es seien, die durch das Gift beeinflusst werden. Eine Wirkungsart der Blau-

¹⁾ Aus Ferricyankalium und Salzsäure würde sich also Ferricyanwasserstoffsäure und Chlorkalium bilden.

²⁾ Hanriot, *Compt. rend.*, 132 (1901) 146.

³⁾ Kastle u. Loewenhardt, *Amer. Chem. Journ.* 29 (1908) 412.

⁴⁾ Loew, *Die Giftwirkung*, 1898, S. 63; Pavy, *Journ. Physiol.* 22 (1898) 391; Effront, *Bull. Soc. Chim.* [8] 5 (1891) 148, 476, 781, 6 (1891) 786. Die hemmende Wirkung, welche das Fluorion auf gewisse fermentative Reaktionen ausübt, ist von Rigelow und Elroy, *Journ. Amer. Chem. Soc.* 15 (1898) 668, bei der Bestimmung des Milchsuckers neben Rohrzucker benutzt worden.

⁵⁾ Arrhenius, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 28 (1899) 317.

⁶⁾ Raudnitz, *Ebenda* 37 (1901) 551.

⁷⁾ Bredig u. Ikeda, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 37 (1901) 26.

säure, wie sie Raudnitz bei der Enzymkatalyse des Wasserstoffperoxyds vermutet, würde dem Anschein nach nicht ohne Analogon sein, da die Blausäure instande ist, die Reduktion der Jodsäure durch Ameisensäure zu verhindern und die Reduktion der Jodsäure durch schweflige Säure und Jodwasserstoff bis zu einem gewissen Grade zu hemmen. Ob es sich jedoch bei diesen von Millon¹⁾ und E. v. Meyer²⁾ beobachteten negativen Katalysen nicht doch um die Vergiftung eines verkappten, aus dem Glas der Gefäße stammenden Katalysators handelt³⁾, ist noch nicht zur Diskussion gestellt worden⁴⁾.

Raudnitz stützt seine Ansicht über die Blausäurevergiftung darauf, daß mit Blausäure versetzte Milch, aus welcher vor dem Zusatz von Wasserstoffperoxyd die Blausäure durch einen Luftstrom ausgetrieben worden ist, ihre Zersetzungsfähigkeit für Wasserstoffperoxyd nicht eingebüßt hat.

Raudnitz' Schlußfolgerung, daß daher die Blausäure nicht auf die Peroxydase der Milch eingewirkt habe, ist jedoch nicht beweisend, da sich eine Verbindung zwischen Blausäure und dem Ferment sehr wohl bei der Behandlung mit Luft dissoziiert haben kann; verlangt doch das Massenwirkungsgesetz:

$$\frac{(\text{Katalase})(\text{Blausäure})}{(\text{Katalase-Blausäure})} = K,$$

daß eine Entfernung der mit der unzersetzten Verbindung im Gleichgewicht befindlichen freien Blausäure sofort eine Nachlieferung von Blausäure auf Kosten der Katalase-Cyanwasserstoffverbindung nach sich zieht

Die sehr plausible Annahme, daß meist der Katalysator eine direkte Schädigung durch das Gift erfährt, kann daher durch den Raudnitzschen Versuch nicht als widerlegt gelten.

Es wird diese Annahme übrigens auch dadurch gestützt, daß die Wirkung der Platingifte im Wesentlichen dieselbe bleibt, gleichviel ob das Platin Wasserstoffperoxyd katalysiert oder auf Knallgas einwirkt⁵⁾ oder die Reaktion zwischen Wasserstoffperoxyd und Caroscher Perschwefelsäure beschleunigt⁶⁾.

¹⁾ Millon, Compt. rend. 19 (1844) 271.

²⁾ E. v. Meyer, Journ. f. prakt. Chem. [N F] 36 (1887) 292.

³⁾ Analog wie bei der Sulfitoxydation (loc. cit.)

⁴⁾ Indirekt ist dagegen die Hinderung der Selbstreinigung der Gewässer durch Cyankalium, da dieses Gift die Flagellaten tötet, denen nach Stokvis, Archiv f. Hyg. 71 (1909) 46, eine wichtige Rolle bei der Selbstreinigung zukommt.

⁵⁾ Nach der Untersuchung von Ernst, Zeitschr. f. physik. Chem. 37 (1901) 448, wirken folgende Substanzen in abnehmender Reihe auf die katalytische

In welcher Weise aber diese Schädigung durch ein Gift geschieht, muß von Fall zu Fall besonders entschieden werden.

Wie schon aus den vorhin angeführten Beispielen hervorgeht, nimmt die häufig bewiesene Annahme einer Bindung zwischen Katalysator und Gift eine hervorragende Stellung unter den Erklärungsversuchen negativer Katalysen ein. Es ist daher nicht zu verwundern, daß auch bei den Vergiftungserscheinungen, bei den so wichtigen Wasserstoffperoxydkatalysen durch Hamase und durch die Metalle der Platingruppe, sowie bei einer Reihe physiologischer Vergiftungen, auf diese Erklärung zurückgegriffen worden ist. Es trug auch noch der Umstand dazu bei, daß den ausgesprochensten Giften jener Wasserstoffperoxydkatalysen ein gemeinsamer Zug eigentümlich ist. Sie vermögen sich an eine Aldehyd- oder Ketongruppe anzulagern.

Loew¹⁾ sprach demgemäß die Ansicht aus, daß das lebende Protoplasma derartige Gruppen besitze, und daß die Blausäure, der Schwefelwasserstoff²⁾, das Hydroxylamin, das Phenylhydrazinacetat, der Formaldehyd³⁾ usw. Protoplasmagifte sind, weil sie sich an die lebensnotwendige



Gruppe des Protoplasmas addieren. Verwandte Gruppen würden dann möglicherweise auch der Hämase und der wirksamen Platinsauerstoffverbindung zuzuschreiben sein, da die Analogie in der Beeinflussbarkeit durch Gifte auf eine Analogie in der Konstitution hindeutet.

Funktion des Platins: Blausäure, Kupferjodür, Natriumsulfat (alkalisch), Sublimat, Schwefelwasserstoff, Jod, Brom, Phosphorwasserstoff, Schwefelkohlenstoff, salzsaures Hydroxylamin, Quecksilbercyanid, Hydrazin, aisenige Säure, Alkohol.

⁴⁾ Pilsce u. Friend, Journ. Chem. Soc 85 (1904) 1526.

¹⁾ Loew, Giftwirkung, S. 38; siehe ferner Kobert, Lehrbuch der Intoxikationen, 2 Aufl.

²⁾ Die Verzögerung, welche Schwefelwasserstoff auf die katalytische Wirksamkeit von Pflanzenextrakten ausübt, wurde zuerst von Schönbein, Journ. f. prakt. Chem. 89 (1863) 340, konstatiert. Ueber die Vergiftung des Platins durch Schwefelwasserstoff siehe historische Einleitung.

³⁾ Formaldehyd koaguliert Eiweiß und inaktiviert Enzymlösungen (Kobert, loc. cit S. 89). Nach Effront, Enzymes, S. 117, wird die Wirkung der Diastase auf Stärke verzögert. Das Labferment wird dagegen nach v. Freudenreich, Zentralbl. f. Bakteriologie, 2. Abt. 4 (1898) 309 (Original im landwirtschaftlichen Jahrbuch der Schweiz 1897) nur wenig beeinflusst.

⁴⁾ P = Protoplasmaeinst, R ist Wasserstoff oder ein kohlenstoffhaltiges Radikal.

Wie weit diese Analogie der Giftwirkung zwischen den beiden Katalysatoren des Wasserstoffperoxyds *pur excellence*, dem kolloidalen Platin und der Hämase geht, folgt aus Senteis (loc. cit.) Nebeneinanderstellung¹⁾ der Vergiftungskonzentrationen, welche er selbst bei der Hämase und Bredig und Müller v. Berneck beim kolloidalen Platin aufgefunden haben:

	Kolloidales Platin	Hämase
H ₂ S . . .	1: 800 000 molar	1:1000 000 molar
HCN . . .	1:2000 000 "	1:1000 000 "
HgCl ₂ . .	1: 2000 000 "	1:2000 000 "
Hg(Cn) ₂ . .	1: 200 000 "	1: 300 "
J in KJ . .	1: 5000 000 "	1: 50 000 "
NH ₂ (OH)HCl	1: 25 000 "	1: 80 000 "
Anilin . . .	1: 5000 "	1: 40 000 "
As ₂ O ₃ . . .	1: 50 "	bis 1: 2000 " (keine Lähmung)
CO	sehr giftig	— (keine Lähmung)
HCl	1: 3000 "	1: 100 000 "
NH ₄ Cl . . .	1: 2000 "	1: 1000 "
HNO ₃ . . .	keine Lähmung	1: 250 000 "
H ₂ SO ₄ . . .	" "	1: 50 000 "
KNO ₃ . . .	" "	1: 40 000 "
KClO ₃ . . .	fast keine Lähmung	1: 40 000 "

Große Analogien in dem Verhalten gegenüber Giften haben kürzlich Bredig und Sommer²⁾ auch beim Milchenzym der Scharingerschen Reaktion³⁾ und seinem anorganischen Modell, dem kolloidalen Platin, konstatiert.

Bei verschiedenen der angeführten Gifte, wie der Blausäure und dem Schwefelwasserstoff läßt sich die Analogie noch weiter bis in die feinsten Feinheiten der Einwirkungsart des Giftes ver-

¹⁾ Schon Schönbein wies auf die große Analogie der Wirkung von Giften auf die Wasserstoffperoxydzersetzung durch Platin und Enzyme hin. Auch die normalerweise stattfindende Bildung eines Enzyms kann unter dem Einfluß von Giften unterbleiben. Jorissen, Bull. acad. Royal Belgique [3] 8, 550; vgl. Ber. d. chem. Ges. 16 (1883) 2683, 17 (1884) 171, 485, zeigte dies für die Diastasebildung der Samen und für die Reduktionswirkung der letzteren. Nach Entfernung der HCN entwickelt sich der Samen normal. Für die Reduktion von harnstoff- oder asparaginhaltigen Silberlösungen durch das lebende Protoplasma von pflanzlichen, sowie engen tierischen Zellen konnte auch Loew, Archiv f. d. ges. Physiol. 34 (1887) 596, ein Sistieren der Wirkung beobachten, wenn 1%ige Lösungen von NH₄Cl, KHSO₄, HgCl₂, Strichninnacetat, H₂SO₄, C₂H₅OH, (C₂H₅)₂O und CHCl₃ vorher eingewirkt hatten.

²⁾ Bredig u. Sommer, Zeitschr. f. physik. Chem. 30 (1910) 84

³⁾ Reduktion von Methylenblau durch Formaldehyd in gekochter Milch findet keine Reduktion statt.

folgen. Sowohl bei der Hämase als beim Platin ist die Vergiftung bedeutend schwerer, wenn erst die Blausäure oder der Schwefelwasserstoff und dann das Wasserstoffperoxyd der katalysatorhaltigen Flüssigkeit zugesetzt wird, als wenn die Reihenfolge die umgekehrte ist ¹⁾. Denn die Gegenwart des Wasserstoffperoxyds schützt den Katalysator vor dem Angriff durch die schädlichen Substanzen ²⁾. Bei der Hämase konnte dies Senter auch für die Säurevergiftung feststellen.

Wo eine Vergiftung schon stattgefunden hat, vermag sich der Katalysator unter dem Einfluß des Wasserstoffperoxyds häufig wieder zu erholen und sogar einen aktiveren Zustand zu erlangen als vorher.

Das Wasserstoffperoxyd wird aus diesem Grunde auch in der Praxis als Gegengift verwendet und wird z. B. in den Goldbergwerken Südafrikas bei Blausäurevergiftungen in großen Mengen intravenös gegeben.

Sowohl bei der Blausäure- als bei der Schwefelwasserstoffvergiftung ist die Prognose für eine Heilung des Katalysators günstiger, wenn die Inkubationszeit lang war ³⁾.

Wie schon aus der Tabelle ersichtlich ist, geht aber nicht bei allen Giften die Einwirkung auf Platin und Hämase einander parallel. So ist zwar das Kohlenoxyd ein intensives Platingift, indem es sowohl die Knallgasvereinigung ⁴⁾ als die Wasserstoffperoxydkatalyse des Platins ⁵⁾ hemmt. Die Hämase dagegen erfährt durch dieses Agens keine Lähmung und auch die Rohrzucker gärung durch Zy-

¹⁾ Genau wie das Platin verhält sich nach Bredig und Reinders (loc. cit.) das Gold gegenüber Blausäure und Schwefelwasserstoff.

²⁾ Den erwähnten einigermaßen vergleichbare Beobachtungen hat auch Titoff (loc. cit. S. 818) gemacht. Er fand, daß beim Stehenlassen des Katalysators mit der Sulfitlösung dessen Wirkung vermindert worden war. Wurde die Zinnchloridlösung eine halbe Stunde mit der Sulfitlösung in Berührung gelassen und dann Kupfersulfatlösung zugesetzt, so war die Wirkung am schwächsten. Siehe auch das Kapitel über den Einfluß der Eintragung der Katalysatoren auf die Geschwindigkeit der Sulfitoxydation.

³⁾ Dies gilt auch für bakterielle Intoxikationen. Ein Tetanuskranker z. B. hat um so weniger Aussicht davon zu kommen, je kürzer die Inkubationszeit ist. Mit diesem Faktum hängt zusammen, warum ein Antitoxin um so sicherer wirkt, je früher es angewendet wird. Am wenigsten vermag ein Toxin seine schädliche Wirkung auszuüben, wenn das Antitoxin prophylaktisch gegeben wurde.

⁴⁾ Faraday, loc. cit. historische Einleitung.

⁵⁾ Bredig u. Müller v. Berneck, loc. cit.; Bredig, Anorganische Fermente.

mase¹⁾, die Samenkeimung, sowie die Lebensfähigkeit der Bakterien wird nicht alteriert.

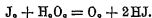
Es liegt jedoch durchaus kein Grund vor, gestützt auf solche vereinzelte Abweichungen, die Analogie zwischen organischen und anorganischen Katalysatoren in Abrede zu stellen, wie dies Kastle und Loewenhardt²⁾ tun.

Nicht immer handelt es sich um eine Anlagerung des Giftes an eine „aldehydähnliche Gruppe“ des Katalysators, sondern bisweilen auch um eine tiefergreifende Reaktion.

Bei dem für Platin³⁾ und Palladium⁴⁾ sowohl als für Hämas giftigen Jod bilden sich nach Senter⁵⁾ bei dem Enzym Jodeiweißverbindungen⁶⁾, während beim Platin nach Kastle und Loewenhardt⁷⁾ Platinjodid entsteht, das die kolloidalen Metallteilchen mit einer die weitere Einwirkung auf das Wasserstoffperoxyd verhindernden Schicht überzieht.

In wäßriger Lösung erholt sich der Katalysator ebenfalls. Auch reagiert das Wasserstoffperoxyd wie bei Blausäure und Schwefelwasserstoff mit dem Jod⁸⁾ in einer von Baumann⁹⁾ näher studierten und analytisch verwendeten Reaktion.

Diese Reaktion erweckt selbst den Eindruck einer Katalyse, da das Jod große Quantitäten Wasserstoffperoxyd zersetzt, ohne selbst Veränderungen zu erleiden. Baumann nimmt den Wechsel zweier Reaktionen an, aus welchen das Jod unverändert hervorgeht:



Der Jodwasserstoff wirkt dann auf das Wasserstoffperoxyd unter Rückbildung von Jod ein, worauf der Vorgang aufs neue einsetzt.

Auf chemischer Verbindung zwischen Ferment und Gift beruht nach Senter auch die so überaus schädigende Wirkung, welche

¹⁾ Buchner, zitiert nach Ikeda, Zeitsch. f. physik. Chem. 37 (1901) 26.

²⁾ Kastle u. Loewenhardt, Amer. Chem. Journ. 29 (1908) 424.

³⁾ Bredig, loc. cit. S. 336, Fußnote 5.

⁴⁾ Bredig u. Fortner, Ber. d. chem. Ges. 37 (1904) 805.

⁵⁾ Senter, loc. cit.

⁶⁾ Nach Senter verzögern alle Substanzen die Häமாகatalyse, die mit Eiweißstoffen chemische Verbindungen bilden.

⁷⁾ Kastle u. Loewenhardt, Amer. Chem. Journ. 29 (1908) 397.

⁸⁾ Daß eine Reaktion stattfindet, erkennt man schon an der Entfärbung der Jodlösung.

⁹⁾ Baumann, Neue Methoden der quantitativen Analyse, Zeitschr. f. angew. Chem. 4 (1891) 208.

Sublimat auf Hämase und andere Enzyme¹⁾ ausübt. Es handelt sich hier um eine Wirkung der Hg^{++} -Ionen²⁾. Durch Zusatz eines Elektrolyten mit gleichem Anion, z. B. Chlorkalium wird die Dissoziation zurückgedrängt und damit, wie Paul und Krönig³⁾ gefunden haben, die Giftigkeit des Sublimats vermindert.

Als negative Katalysatoren fungieren nun aber ganz allgemein nicht nur solche Körper, welche durch Bindung einen positiven Katalysator inaktivieren, sondern auch solche Substanzen, die den positiven Katalysator durch dauernde Zerstörung aus dem Reaktionbereich entfernen.

Bei den im vorigen Kapitel erwähnten Beschleunigungen durch salpetrige Säure⁴⁾ haben sich bei allen Reaktionen diejenigen Stoffe als negative Katalysatoren bewährt, die die salpetrige Säure zerstören, so Harnstoff, Kaliumpermanganat, Chlorsäure, unterchlorige Säure, Chromsäure⁵⁾, Wasserstoffperoxyd, Jodwasserstoff und schweflige Säure.

Ebenso beruht möglicherweise die Verzögerung der Hämase-wirkung, welche Senter⁶⁾ bei Gegenwart von Nitraten, Chloraten und Perchloraten beobachtete, auf einer oxydativen Zerstörung des Enzyms. Senter denkt aber außerdem an die Möglichkeit einer Verbindung zwischen Salz und Ferment.

Jedenfalls sind neben der generell oxydativen Wirkung auch ganz spezifische Einflüsse tätig, da Kaliumchlorat und Kaliumnitrat noch in 1/10000 Normallösung kräftig verzögern, während Kaliumperchlorat weit weniger, Kaliumpersulfat fast gar nicht hemmt.

¹⁾ Die Wirkung der Diastase auf Stärke wird nach Effront, *Enzymes*, S. 116, durch 1 Teil Sublimat auf 1000000 Teile Wasser völlig gehemmt.

²⁾ Nicht immer beruht eine Vergiftung organisierter oder anorganischer Objekte auf einer Ionenwirkung. So fand Tatchel, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 47 (1904) 641, bei der elektrolytischen Oxydation von Natriumthiosulfat in Gegenwart von Platinmohr gerade umgekehrt, daß Spuren nicht dissoziierter Gifte, wie Cyangekeissilber oder Brucin, die Reaktion hemmen.

³⁾ Paul u. Krönig, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 21 (1896) 414.

⁴⁾ Es sei z. B. an die Lösung der Metalle in Salpetersäure erinnert [siehe unter anderem Veley, Die Bedingungen der chemischen Umsetzung zwischen Salpetersäure und gewissen Metallen, *Proc. Royal Soc. London* 48 (1888/89) 458].

⁵⁾ Ihle, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 19 (1896) 577, weist auf die paradoxe Tatsache hin, daß somit Oxydationsmittel Oxydationsprozesse verlangsamen, während schwache Reduktionsmittel dieselben zu beschleunigen vermögen, vorausgesetzt, daß sie aus Salpetersäure salpetrige Säure bilden. Man vgl. damit auch die von Ostwald, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 8 (1902) 648, als „verkehrte Welt“ bezeichneten Vorgänge, welche Luthel, *Ebenda* 8 (1902) 645, sowie früher schon Kessler, *Zeitschr. f. anal. Chem.* 21 (1882) 332; *Ann. d. Physik* [2] 195 (1868) 239, anführen.

⁶⁾ Senter, *loc. cit.*

Neben dieser chemischen Ausschaltung eines positiven Katalysators, sei es durch reversible oder irreversible Bindung oder durch eine eigentliche Zerstörung von seiten des negativen Katalysators, besteht auch die Möglichkeit einer physikalischen Inaktivierung.

Von der ausflockenden Wirkung, welche Säuren auf kolloidale Katalysatoren ausüben, im Gegensatz zu dem quellungsfördernden, den kolloidalen Zustand begünstigenden Einfluß der Alkalien¹⁾, war schon die Rede. Auch ist uns in dem Platinjodid ein Körper begegnet, welcher zwar das Resultat einer chemischen Bindung zwischen positivem und negativem Katalysator ist, der aber durch mechanische Einklebung der kolloidalen Platinteilchen die Einwirkung auf das Wasserstoffperoxyd hemmt.

Genau in derselben Weise soll nach Loewenhardt und Kastle²⁾, in völliger Anlehnung an die Anschauungen von Schönbein³⁾, die Paralisierung metallischer Katalysatoren durch eine große Zahl von Substanzen dadurch bewerkstelligt werden, daß sich auf der Metalloberfläche eine dünne, unlösliche Haut abscheidet, die aus einer Verbindung zwischen dem Metall und dem verzögernden Stoff besteht.

Der Schwefelwasserstoff würde z. B. auf Platin, Silber usw. vergiftend wirken, weil er mit dem Metall unter Abscheidung einer Sulfidhaut reagiert. Bredig, der bei der Wirkung des Schwefelwasserstoffs ebenfalls die Bildung einer unlöslichen Haut annimmt, läßt es dagegen dahingestellt sein, ob diese Haut aus Metallsulfid, oder, wie dies Schönbein³⁾ annahm, aus Schwefel besteht⁴⁾. Ungewiß ist es auch, ob das Schwefelammonium seinen von Shaw und Carnelli⁵⁾ konstatierten verhindernden Einfluß auf die Wirkung verschiedener Lösungen auf Kupfer einer Abscheidung von Schwefel oder der Bildung einer Sulfidschicht verdankt.

¹⁾ Bredig, loc. cit.

²⁾ Loewenhardt u. Kastle, Ueber die Katalyse des Wasserstoffperoxyds und den Mechanismus induzierter Oxydationen. Nebst einer Bemerkung über die Wirkung und Natur der Katalase, Amer. Chem. Journ. 29 (1903) 397; Dieselben (Fortsetzung), Ueber die katalytische Zersetzung des Wasserstoffperoxyds, Ebenda 29 (1903) 563.

³⁾ Schönbein, Einige Beobachtungen und Bemerkungen über den Einfluß, den gewisse Gasarten auf die Zündkraft des Platins ausüben, Journ. f. prakt. Chem. 29 (1848) 238.

⁴⁾ Für die Hämasse lehnt dagegen Senter (loc. cit.) eine derartige Inaktivierungsart entschieden ab und hält an der Bildung einer lockeren Hamasechwefelwasserstoffverbindung fest.

⁵⁾ Shaw u. Carnelli, Journ. Chem. Soc. 1877, 642.

Entscheidend dafür, ob für irgend ein Gift die Annahme zulässig ist, daß es durch einen schützenden Ueberzug ein Metall inaktiviert, ist in jedem Fall die Konzentration, in welcher die Substanz noch zu wirken vermag. Denn unter einer bestimmten Grenze darf diese Konzentration nicht liegen, wenn es dem Verzögerer möglich sein soll, den Katalysator mit einer, wenn auch noch so dünnen Haut zu überziehen.

Bei der Blausäure besitzt z. B. die Erklärung wenig Wahrscheinlichkeit, daß sich auf den kolloidalen Platinteilchen ein die Wasserstoffperoxydzersetzung mechanisch hemmendes Platincyanid bilde. Die Annahme einer chemischen Verbindung zwischen dem Katalysator und dem Cyanwasserstoff verträgt sich nur dann mit den minimalen wirksamen Spuren, wenn man sich vorstellt, daß nicht die Oberfläche eines kolloidalen Platinteilchens als ganzes aktiv ist, sondern daß vielmehr an einzelnen Stellen, den Seitenketten Ehrlichs ähnlich, aus den metallischen Platinmolekülen und dem umgebenden Sauerstoff die aktiven, peroxyartigen Gruppen¹⁾ entstanden sind. Diese relativ spärlichen Gruppen könnten dann durch Anlagerung der Blausäure außer Tätigkeit gesetzt werden.

Fast mehr Wahrscheinlichkeit als die in der angegebenen Weise modifizierte Annahme einer chemischen Bindung scheint jedoch gerade bei der Blausäure die Hypothese für sich zu haben, daß die Vergiftung mit einer Aenderung der Wechselwirkung zwischen den Platinteilchen und der umgebenden Flüssigkeit zusammenhängt, und zwar handelt es sich dabei im wesentlichen um Aenderungen der Oberflächenspannung, sowie der relativen Potentialdifferenz²⁾. Immerhin scheint es, daß bei einzelnen Metallen, die der Platingruppe nicht angehören, die Gegenwart von Blausäure eine Bildung von Metallcyanid bedingt. Wo dies aber der Fall ist, hat sich gerade keine Verzögerung der Wasserstoffperoxydkatalyse, sondern umgekehrt eine Beschleunigung konstatieren lassen. So haben Loewenhardt und Kastle³⁾ die merkwürdige Tatsache festgestellt, daß die Blausäure, welche die Wasserstoffperoxydkatalyse durch Platin, Gold und Silber so enorm verzögert, als Beschleuniger der Wasserstoffperoxydzersetzung durch Kupfer und Eisen fungiert, und wenigstens für das Eisen in

¹⁾ Auch bei den wasserstoffperoxydkatalysierenden Enzymen und beim lebenden Protoplasma könnte man sich mit ähnlichen Vorstellungen einzelner peroxydartiger oder nach Loew aldehydartiger Gruppen helfen.

²⁾ Vgl. unter anderem Senter, loc. cit.

³⁾ Loewenhardt u. Kastle, loc. cit.

Form des Ferrohydroxyds haben es diese Forscher in hohem Grade wahrscheinlich gemacht, daß es durch den Blausäurezusatz in ein komplexes Eisencyanid, vermuthlich Berlinerblau, übergeführt wird, dem die Fähigkeit Wasserstoffperoxyd zu zersetzen zukommt. Dieser Fall gehört jedoch zu den Seltenheiten.

In der Regel wird die katalytische Fähigkeit eines Metalls durch die Abscheidung einer unlöslichen Haut auf seiner Oberfläche nicht vermehrt, sondern vermindert, und viele wichtige Reaktionsverzögerungen führen sich gerade auf diesen Umstand zurück. Hierher gehört, außer der schon erwähnten Inaktivierung des platinirten Zinks in Sublimatlösung, das Unbrauchbarwerden des Platinasbests, wenn bei der Darstellung des Schwefelsäureanhydrids die Rüstgase nicht sorgfältig gereinigt werden, da sich mitgerissenes Eisen und Quecksilber auf der Kontaktmasse niederschlagen¹⁾.

Hemmend wirkt auch das am Platin adhürierende Schwefeltrioxyd selbst²⁾.

Zu erwähnen ist ferner die von Taylor und Inglis³⁾ beobachtete Schwerlöslichkeit des Aluminiums in Schwefelsäure, weil sich eine den Angriff der Säure hintanhaltende Schicht von Aluminiumhydroxyd auf dem Aluminium abscheidet.

Eine schützende Schicht in Form eines Häutchens von gegerbter Gelatine, durch welches eine Diffusion der Ionen nur sehr langsam erfolgt, ist nach Liesegang⁴⁾ auch die Ursache für die von ihm beobachtete Erscheinung, daß Silbernitrat neben Halogensalzen ohne Bildung von Halogensilber unter den Versuchsbedingungen bestehen konnte.

Analytisch wichtig ist die ebenfalls hierhergehörige Angabe von Polenske⁵⁾, wonach bei Gegenwart von organischen Stoffen⁶⁾, die

¹⁾ Knietzsch, Ber. d. chem. Ges. 34 (1901) 4069; Opl., Chem.-Ztg. 29 (1905) 757.

²⁾ Bodländer u. v. Köppen, Zeitschr. f. Elektrochem. 9 (1908) 559; siehe auch loc. cit. im Kapitel: Die Theorien der Katalyse, S. 88.

³⁾ Taylor u. Inglis, Phil. Mag. [6] 5 (1908) 801.

⁴⁾ Liesegang, Zeitschr. f. physik. Chem. (Ref.) 45 (1908) 879.

⁵⁾ Polenske, Arbeit a. d. Kgl. Gesundheitsamt 5, 357

⁶⁾ Eine gewissermaßen der Beobachtung von Polenske an die Seite zu stellende Hemmungserscheinung hat Dafert, Landwirtsch. Versuchsstat. 34, 811, aufgefunden, indem er beim Kjeldahl-Prozeß konstatierte, daß der Zusatz von organischen Verbindungen zu stickstoffhaltigen Stoffen die Ammoniakbildung verlangsamt. Auch hier ist es möglich, daß der Zusatz den stickstoffhaltigen Körper mechanisch vor der Einwirkung der Schwefelsäure schützt.

einen zähen Schaum bilden, oder bei Anwesenheit größerer Mengen von Metallsalzen Arsenverbindungen nicht vollständig in Arsenwasserstoff überführbar sind, da die organische Substanz oder das Metall des betreffenden Metallsalzes das Zink mit einer Schicht überzieht, die seiner Einwirkung auf die Schwefelsäure oder salzsäurehaltige Lösung im Wege ist.

In dieselbe Kategorie gehört auch die Verminderung der Angreifbarkeit der Bleiröhren durch Zusatz von Karbonaten (Soda 5:100000) zum Leitungswasser¹⁾, sowie verschiedene der im vorigen Kapitel genannten Erscheinungen einer herabgesetzten Löslichkeit von Metallen in Säuren und vor allem die von Schönbein²⁾ hierher verwiesenen Tatsachen (vgl. S. 316, insbesondere Fußnote 5 und S. 339).

Dagegen ist z. B. die schützende Wirkung eines Antimonzusatzes auf Blei³⁾, welches als Behälter zur Aufbewahrung von Schwefelsäure bestimmt ist, wohl anderen Umständen zuzuschreiben, und das nämliche gilt für die erhöhte Widerstandsfähigkeit gegenüber Schwefelsäure, Natronlauge, Oelen und Leuchtgas, welche Widerstandsfähigkeit der Kautschuk⁴⁾ durch einen Zusatz von Bleioxyd erhält⁵⁾.

¹⁾ Frankland, Journ. Soc. Chem. Ind. 1889, 241 u. 247.

²⁾ Schönbein, Journ. f. prakt. Chem. 29 (1843) 238; loc. cit. dieses Kapitel.

³⁾ Lunge u. Schmid, Die Einwirkung von reiner und nitroser Schwefelsäure und Salpetersäure auf verschiedene Bleisorten, Zeitschr. f. angew. Chem. 5 (1892) 642, 662. Die Verfasser weisen auf die große Bedeutung hin, welche die Temperatur auf das Verhalten von reinem und un reinem Blei gegenüber Säuren ausübt. Durch diesen Temperatureinfluß werden die Differenzen zwischen den Angaben verschiedener Autoren über diesen Gegenstand verständlich. Während Glover u. Cookson, Chem. News 45 (1882) 105, eine größere Widerstandsfähigkeit des reinen Bleis behaupten, nehmen die meisten anderen das Umgekehrte an, indem sie vor allem dem Antimon [und nach Hochstetter, Bull. Soc. Ind. du Nord de la France 1890, 231, auch dem Kupfer] einen schützenden Einfluß zuschreiben. Nach Lunge und Schmid findet eine Schutzwirkung des Antimons nur in dem vorhin zitierten Fall statt, während das Kupfer bei gewöhnlicher Temperatur schädigt, bei Temperaturen über 250° dagegen deutlich schützt. Wismut (0,73 %) rückt umgekehrt die Temperaturgrenze des stürmischen Angriffs der Schwefelsäure auf Blei herab.

⁴⁾ Siehe darüber Donath, Ueber Kautschuk und Guttapercha, Zeitschr. f. angew. Chem. 5 (1892) 48, 62; Zeitschr. f. d. chem. Ind. 1887; Heinzerling u. Pahl, Untersuchungen über die fördernden und schädigenden Einflüsse der üblichen Beimischungen zu Kautschuk und Guttapercha auf die für die technische Verwendung notwendigen Eigenschaften dieser Körper, Verhandl. z. Beförderung d. Gewerbeleißes 1891, 351.

⁵⁾ Ebenso schützt nach Heinzerling und Pahl ein Zusatz von 3%iger Magnesia den Kautschuk vor dem Angriff durch Natronlauge, Ammoniak und

Noch nicht endgültig entschieden ist die Frage, ob auch bei den Vorgängen der Metallpassivierung¹⁾ ein schützender Ueberzug in Betracht zu ziehen ist, wie dies schon Faraday in Form einer Oxydhaut und Mousson in Form einer Schicht von salpetriger Säure annahm²⁾. Die Ansicht Faradays, daß ein fester Ueberzug das Eisen schütze, hat einen modernen Vertreter in Finkelstein³⁾ gefunden, während Fredenhagen⁴⁾, der auch auf das abwechselnde Aktiv- und Passivwerden⁵⁾ des Eisens⁶⁾ hinweist⁷⁾, mehr der Anschauung Moussons folgend, an eine schützende Gasbeladung⁸⁾ denkt.

Für die Annahme einer aus irgend einem Oxydationsprodukt bestehenden Haut⁹⁾ spricht der Umstand, daß man Eisen, Nickel, Silber und Chrom durch mechanische Reinigung (absmrgeln) aktivieren

Rubel, während Paraffin (15%iges) und Glycerin die Widerstandsfähigkeit gegenüber chemischen Agentien vermindern.

¹⁾ Unter Metallpassivierung versteht man bekanntlich eine Zustandsänderung, welche unedle Metalle, wie Eisen, Nickel, Kobalt, Chrom, Niob, Molybdän, Wolfram, Ruthenium und Vanadin und bis zu einem gewissen Grade auch Wismut [siehe Schönbein, Ueber die Passivität des Wismuts, Journ. f. prakt. Chem. 13 (1838) 311] bei der Behandlung mit starken Oxydationsmitteln und durch anodische Polarisation erfahren. Die Zustandsänderung besteht darin, daß die behandelten Metalle das hochnegative Potential der Edelmetalle annehmen und sich in Säuren nicht mehr lösen. Der Zustand verschwindet allmählich an der Luft, besonders rasch aber durch Reduktionsmittel oder kathodische Polarisation. Ein Metall, als Anode verwendet, wird demnach passiv, während die Verwendung als Kathode umgekehrt aktivierend wirkt. Eine fortgesetzte Aenderung von Anode und Kathode, wie sie bei der Verwendung von Wechselströmen stattfindet, muß daher von einer abwechselnden Passivierung und Aktivierung begleitet sein. Müller (siehe im folgenden) erklärt so die Löslichkeit des Platins durch Wechselströme [Ruer, Zeitschr. f. physik. Chem. 34 (1900) 81], indem in jeder Phase der Aktivierung Platin in Lösung geht wie ein unedles Metall.

²⁾ Loc. cit. historische Einleitung S. 29, Fußnote 4; vgl. ferner Faraday (siehe Ostwald, Elektrochemie, ihre Geschichte und Lehre, S. 702).

³⁾ Finkelstein, Zeitschr. f. physik. Chem. 39 (1902) 91.

⁴⁾ Fredenhagen, Ueber die Passivität des Eisens und über an Eisenelektroden beobachtete periodische Erscheinungen, Ebenda 43 (1903) 1.

⁵⁾ Auf dem abwechselnden Aktiv- und Passivwerden beruhen die periodischen Erscheinungen an Eisenelektroden.

⁶⁾ Siehe schon die Arbeiten von Keir und Wetlar, Geschichtliche Einleitung, S. 31, Fußnote 1.

⁷⁾ Siehe über periodische Erscheinungen, Ostwald, Zeitschr. f. physik. Chem. 35 (1900) 204.

⁸⁾ Fredenhagen sieht Stickoxyde in Betracht. (Auch in Cyankaliumlösung wird Eisen nach Hittorf durch anodische Polarisation aktiv.)

⁹⁾ Ein Metallperoxyd z. B.

kann, sowie vielleicht die Tatsache, daß die Passivierung an die Gegenwart von Sauerstoff gebunden ist¹⁾. Tatsächlich ist es Manchot²⁾ kürzlich geglückt, mittels der außerordentlich empfindlichen Ozonreaktion das Vorhandensein einer Oxydschicht beim Blei, Eisen und anderen Metallen nachzuweisen, nachdem dieselben einer passivierenden Behandlung unterworfen waren.

In einem Oxydationsprodukt und zwar dem magnetischen Eisenoxyd sieht auch Spring³⁾ die Ursache dafür, daß die benutzten Eisenbahnschienen weniger schnell rosten als die unbenutzten. Diese das Eisen passivierende Verbindung soll unter dem Einfluß des Druckes beim Befahren aus Eisen und Rost gebildet werden⁴⁾. Verwandt mit Fredenhagens Anschauungen ist die Ansicht von Muthmann und Fraunberger⁵⁾, wonach die Passivität auf einer Lösung von Sauerstoff in den betreffenden Metallen beruht. Der gelöste Sauerstoff soll die Bildung von Metallionen verhindern und damit dem Lösungsdruck entgegenwirken.

Demgegenüber zieht Müller⁶⁾ die Elektronentheorie zur Erklärung der Passivität heran. Nach ihm hängt der Uebergang vom passiven zum aktiven Zustand bei einem Metall mit der Aenderung seiner Wertigkeit von der höheren zur niedrigeren Stufe zusammen und umgekehrt, und zwar soll jedes Metall, welches verschiedene Oxydationsstufen besitzt, in der Lage sein, unter geeigneten Bedingungen sich passivieren resp. aktivieren zu lassen; die Wertigkeitsschwankungen hängen aber mit der Aufnahme oder Abgabe von Elektronen zusammen.

¹⁾ Wie Osann, „Die Versuche von Schönbein, das Verhalten des Eisens gegen den Sauerstoff betreffend“, Journ. f. prakt. Chem. 12 (1837) 129, feststellte, besitzen schon minimale Mengen (durch Glühen bis zum Blauwerden) oxydulierten Eisendrahtes die Fähigkeit, das ganze übrige scheinbar unveränderte Drahtstück in Salpetersäure unlöslich zu machen.

²⁾ Manchot u. Kampschulte, Ber. d. chem. Ges. 40 (1907) 2894; Manchot, Ebenda 42 (1909) 3942; vgl. auch Derselbe, Ebenda 42 (1909) 3948, über den Ozonnachweis in der Flamme durch die Reaktion mit metallischem Silber.

³⁾ Spring, Bull. de l'Acad. Royal de Belgique [8] 16 (1888) 47.

⁴⁾ Siehe ferner Mugden, Ueber das Rosten des Eisens und seine Passivität, Zeitschr. f. Elektrochem. 9 (1908) 442.

⁵⁾ Muthmann u. Fraunberger, Ueber Passivität der Metalle, Sitzungsbericht d. kgl. bayr. Akad. d. Wissensch. 34 (1904) 201.

⁶⁾ Müller, Zur Passivität der Metalle, Zeitschr. f. physik. Chem. 48 (1904) 577; Zeitschr. f. Elektrochem. 10 (1904) 518. Siehe ferner über die Passivität des Eisens: W. J. Müller u. Koenigsberger, Zeitschr. f. Elektrochem. 15 (1909) 490, 742; Krassa, Ebenda 15 (1909) 981.

Da katalytische Sauerstoffübertragungen ebenfalls durch Metalle von wechselnder Oxydationsstufe bewirkt werden, so erscheint der von Sackur¹⁾ gefundene interessante Zusammenhang zwischen der verschiedenen Passivierbarkeit der Metalle und ihrer Fähigkeit, Reaktionen des Wasserstoffs katalytisch zu beeinflussen, auch unabhängig von Sackurs spezielleren Annahmen²⁾ verständlich. Unbestimmt als die angegebenen Erklärungen ist die Hypothese von Hittorf³⁾, der die Passivität des Eisens als einen Zwangszustand bezeichnet, den das Metall unter dem Einfluß passivierender Mittel annimmt und aus dem es in den ursprünglichen Zustand zurückkehrt, sobald die passivierende Ursache zu wirken aufhört.

Endlich sei auch noch der Ansichten Schönbeins⁴⁾ über die Passivitätserscheinungen gedacht. Beim Eisen bringt er die Passivität mit einem Strom in Zusammenhang, welcher dasselbe in bestimmter Richtung durchlaufen soll. Er erkennt jedoch, daß dies nicht allgemein zutreffend sein kann, da beim Wismut⁵⁾, welches sich nur unvollkommen passivieren läßt und im Gegensatz zu den übrigen Metallen durch Bleiperoxyd nicht gegen den Angriff des Sauerstoffs geschützt wird, ein Strom für die Passivität nicht verantwortlich zu machen ist.

Die Passivität des Wismuts erscheint ihm daher ebenso rätselhaft, wie das Verfahren Hattleys, welcher gegen die chemische Wirkung des Seewassers das Eisen durch eine voltaische Verbindung mit Messing schützt⁶⁾, wie die Unlöslichkeit des Eisens in Salpetersäure, wenn das Metall etwas platinhaltig ist, und wie die Nichtoxydierbarkeit des französischen Zinks, das weniger oxydierbare Metalle in geringer Menge enthält.

Es scheint daher Schönbein, es sei die Annahme eines be-

¹⁾ Sackur, Die anodische Auflösung der Metalle und deren Passivität, Zeitschr. f. Elektrochem. 10 (1904) 841.

²⁾ Sackur rechnet bei seiner Erklärung der Passivität mit der Reaktionsgeschwindigkeit, wie dies auch Le Blanc, Zeitschr. f. Elektrochem. 6 (1900) 472, tut; siehe ferner Le Blanc u. Levi, Ueber die Passivität des Nickels, Boltzmann-Festschrift 1904, S. 188.

³⁾ Hittorf, Zeitschr. f. physik. Chem. 34 (1900) 385.

⁴⁾ Siehe Schönbeins Abhandlung im Phil. Mag. und in den Ann. d. Physik in den dreißiger Jahren des vorigen Jahrhunderts, sowie seine separat erschienene Arbeit; siehe ferner die folgenden Fußnoten.

⁵⁾ Schönbein, Ueber die Passivität des Wismuts, Journ. f. prakt. Chem. 13 (1838) 311

⁶⁾ Schönbein, Ebenda 13 (1838) 315

sonderen Agens notwendig, das chemische Wirkungen wie „die Hitze, Verwandtschaft und Elektrizität“ hervorbrächte, und er versucht, die „katalytische Kraft“ zur Erklärung heranzuziehen¹⁾.

Jene negativ katalytischen Erscheinungen, die auf einen, die Wechselwirkung verhindernden, entweder den Katalysator oder die zu katalysierende Substanz bedeckenden Ueberzug zurückzuführen sind, können als erschöpft betrachtet werden, wenn man noch der Hemmung der Phosphor-oxydation in einer trockenen Atmosphäre gedenkt²⁾, welche durch die Abscheidung einer festen Oxydschicht auf dem Phosphor bedingt ist³⁾. Andererseits vermag auch Wasser den Phosphor mit einer oxydationshemmenden Schicht zu umgeben⁴⁾.

¹⁾ Schönbein spricht sich in einer für seine Auffassung der Katalyse bezeichnenden Stelle darüber folgendermaßen aus: „Es wird in unseren Tagen viel von einer Kontaktwirkung, von einer katalytischen Kraft gesprochen, die man schon eine wichtige Rolle in der Chemie spielen ließ. Es wird daher erlaubt sein, den Gedanken auszusprechen, daß die anomalen chemischen Erscheinungen, womit wir uns beschäftigen, vielleicht auch Folgen einer ähnlichen Kontaktwirkung sind. So gut wie man jetzt der Schwefelsäure die Eigenschaft beilegt, bloß durch ihre Gegenwart den Alkohol in Wasser und Äther zu versetzen, und vielen Substanzen die Kraft, auf dieselbe Weise oxygeniertes Wasser in Sauerstoff und in Wasserstoff zu zersetzen, ebenso gut wäre es möglich, daß das Platin, das Messing usw. unter einigen Umständen die Eigenschaft besitzen, bloß durch ihre Gegenwart die Verwandtschaft des Wismuts, des Eisens usw. zu gewissen Substanzen zu schwächen, zu vernichten oder selbst zu erhöhen. Obgleich nicht geleugnet werden kann, daß die Hypothese einer Kontaktwirkung durchaus nicht die weiter oben angeführten Tatsachen erklärt und sie nur, um die Wahrheit zu sagen, eine Maske ist, unter der wir unsere Unwissenheit über die Ursache vieler Phänomene verbergen, so hat doch die in Rede stehende Hypothese den Vorteil, daß sie auf eine nicht unangemessene Weise die Verhältnisse einiger Körper untereinander anzeigt, die sich aus den Prinzipien der jetzigen chemischen Theorien nicht erklären lassen. Was aber auch immer in den weiter oben angeführten Fällen die wahre Ursache der chemischen Indifferenz des Eisens, Wismuts und Zinks sein mag, so ist es gewiß, daß die Entdeckung dieser Ursache eine merkliche Erweiterung unserer jetzigen theoretischen Kenntnisse herbeiführen werde“ [Journ. f. prakt. Chem. 13 (1838) 315].

²⁾ Siehe Historische Einleitung, S. 18, Fußnote 2.

³⁾ Auch van't Hoff erwähnt in seiner Abhandlung: „Ueber die Menge und die Natur des sog. Ozons, das sich bei langsamer Oxydation des Phosphors bildet“ [Zeitschr. f. physik. Chem. 16 (1895) 411], daß bei der Oxydation des Phosphors nach kurzer Zeit etwas entsteht, was diese Oxydation hemmt van't Hoff führt jedoch diese Hemmung auf die elektrische Ladung bzw. auf die überschüssigen positiven oder negativen Sauerstoffionen zurück.

⁴⁾ Russell, Journ. Chem. Soc. 83 (1903) 1268.

Die Bedeutung des Wassers bei Reaktionsverzögerungen.

Ähnliche Verhältnisse können bei einer großen Zahl von Reaktionen in Frage kommen, bei welchen Wasser als Katalysator fungiert. Denn das Wasser vermag die hemmende Schicht zu lösen und dadurch indirekt, durch Vernichtung der verzögernden Ursache zum Reaktionsbeschleuniger zu werden.

Neben dieser lösenden Wirkung des Wassers kommen jedoch zur Erklärung seiner beschleunigenden Wirkung auch andere Faktoren in Betracht, vor allem, daß das Wasser durch seine enorm dissozierende Kraft ein Medium bevorzugter Reaktionsfähigkeit repräsentiert.

Parnell¹⁾ hat 1841 in seiner Abhandlung: „Ueber einige Beispiele von gehemmter chemischer Einwirkung“ zum ersten Male die Verzögerung, welche das Fehlen des Wassers bei chemischen Reaktionen bedingt, systematisch verfolgt²⁾. Er fand, daß bei Ausschluß von Feuchtigkeit manche Gase, vor allem Schwefelwasserstoff auf mit Blei-, Quecksilber- und Kupfersalzen getränkte Papiere nicht einzuwirken vermögen und stellte dies der Tatsache an die Seite, daß wasserfreie Schwefelsäure (Vitriolöl) Eisen oder Zink nicht angreift.

Diese in der Literatur kaum berücksichtigte Arbeit Parnells enthält schon völlig analoge Beobachtungen zu jenen verschiedener moderner Forscher, deren Arbeiten über diesen Gegenstand eine durchgreifende Beachtung erfahren haben.

¹⁾ Parnell, Athenäum 1841, 624 und Journ. f. prakt. Chem. 26 (1842) 190.

²⁾ Folgende Stelle charakterisiert Parnells Ueberlegungen: „Der Gegenstand dieser Abhandlung ist, zu den Umständen, die die chemische Verwandtschaft modifizieren oder hindern, eine Kraft hinzuzufügen, die durch die Anwesenheit des Wassers in der Zersetzungssphäre ausgeübt wird, welche von großer Gewalt ist und deren Einwirkung bisher noch nicht erkannt wurde. Ihr Dasein wurde durch die Beobachtung entdeckt, daß gewisse Gase und besonders Schwefelwasserstoff auf die Körper, die sie bei Anwesenheit mächtig affizieren, wenn sie vollkommen trocken sind, keinen Einfluß ausüben. So wurden Papiere, die mit Auflösungen von Blei-, Quecksilber- und Kupfersalzen getränkt waren, vor dem Einfluß des Schwefelwasserstoffs geschützt, wenn man sie vollkommen trocken machte. Daß der Einfluß des Wassers, der eine Reaktion dieser Körper aufeinander gestattet, nicht bloß auf Verminderung der Kohäsionskraft beruht (indem es entweder das Gas oder das Salz auflöst), wird durch mehrere Umstände dargetan. 1. Zeigt sich diese fehlende Einwirkung nicht bei allen Salzen 2. Um die Einwirkung hervorzurufen, braucht das Wasser bloß mit dem Salz verbunden zu sein 3. Befeuchtet man verschiedene Salze mit absolutem Alkohol, der sein faches Volumen Schwefelwasserstoff auflöst, so tritt doch keine Wirkung ein.“

So zeigte Hughes ¹⁾, daß sich mit Jodkaliumlösung getränktes Filtrierpapier im Exsikkator nicht färbt, daß trockenes Chlorwasserstoffgas Lakmus nicht rötet, sich mit trockenem Ammoniak nicht verbindet, Kalkspat und Witherit kaum zersetzt, geschmolzenes Silbernitrat nur sehr wenig und eine ätherische Lösung dieses Salzes gar nicht angreift.

Hughes wies ferner nach, daß in trockenem Zustand Chlorsilber nicht lichtempfindlich ist, und daß eine alkoholische Sublimatlösung erst nach einer Viertelstunde mit Schwefelwasserstoff eine Fällung gibt. Die Nichtverbindungsfähigkeit von trockenem Ammoniak mit Chlorwasserstoff konstatierte auch Brereton Baker ²⁾ und zeigte, daß man in dem trockenen Gemenge der beiden Gase Ammoniak und Chlorwasserstoff sogar voneinander trennen kann, wenn man das Gasgemisch zwischen Platten bringt, die ein sehr verschiedenes elektrisches Potential besitzen; denn Chlorwasserstoff wandert zur positiven, Ammoniak zur negativen Platte.

Wie die Vereinigung von Ammoniak und Chlorwasserstoff ausbleibt, so bleibt auch umgekehrt die Zersetzung der schon vorhandenen Verbindung NH_4Cl aus, so daß man Chlorammonium unzersetzt sublimieren kann.

Ferner fand Brereton Baker, daß trockenes Chlorknallgas im Sonnenlicht keinen Chlorwasserstoff gibt, daß sich Stickoxyd und Sauerstoff ohne Wasseispuren nicht vereinigen und daß Kalk sowohl als Kupferoxyd nicht von wasserfreiem Schwefelsäureanhydrid angegriffen werden.

Erwähnt sei auch, daß von dem nämlichen Autor schon in einer früheren Arbeit ³⁾ auf die analoge Wirkung des Wassers auf die Verbrennung von Kohlenstoff, Schwefel, Phosphor und Bor hingewiesen worden ist.

Von Otto ⁴⁾ ist ferner beobachtet worden, daß ohne Wasser Zinkstaub auf Benzolsulfonchlorid nicht einzuwirken vermag.

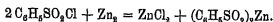
Der Zusatz einer Spur Wasser zu der Benzol- oder Petrolätherlösung genügt zum Zustandekommen der Reaktion:

¹⁾ Hughes, Wasser als Katalysator, Phil. Mag. [5] 35 (1898) 581; Die Wirkung getrockneter Salzsäure auf Kalkspat, Ebenda [5] 34 (1892) 119.

²⁾ Brereton Baker, Einfluß von Feuchtigkeit auf chemische Umsetzungen, Journ. Chem. Soc. 65 (1894) 611.

³⁾ Brereton Baker, Verbrennungen in trockenem Sauerstoff, Proc. Royal Soc. London 45 (1888) 1.

⁴⁾ Otto, Zum Kapitel der Abhängigkeit chemischer Reaktionen von der Gegenwart des Wassers, Ber. d. chem. Ges. 26 (1893) 2050.



Das nämliche gilt für Benzoldisulfoxyd und Benzoldisulfid. Ferner stellen Gautier und Charpie¹⁾ fest, daß außer dem Aluminium kein Metall bei gewöhnlicher Temperatur von trockenem Chlor angegriffen wird. Endlich kann hier angeführt werden, daß Endemann²⁾ bei Versuchen, welche er unternommen hatte, um den Grund von Analysendifferenzen bei der Bestimmung von Blei in einer organischen Säure aufzuklären, die Beobachtung machte, daß sich Blei in verdünntem Ammoniak besser löst als in konzentriertem³⁾.

Daß es sich beim Fehlen des Wassers nicht um völlige Hemmungen, sondern nur um Verzögerungen handelt, kann man aus einer Arbeit von Spring⁴⁾ entnehmen, welcher bei (in verschlossenen Röhren verwahrten) trockenen Gemischen von Kupferfeilspänen und gepulvertem Sublimat, sowie von Kalisalpeter und wasserfreiem, gepulvertem Natriumacetat nach vier Jahren vollständige Umsetzung feststellen konnte.

Hallock⁵⁾ hat es wahrscheinlich gemacht, daß bei diesen und anderen Versuchen Springs⁶⁾, sowie bei seinen eigenen Experimenten über die Reaktion von festem Natrium und festem Eis und Salzen, die Dämpfe der festen Substanzen es sind, welche die Reaktion bedingen. Bei der Analogie, welche zwischen dem gasförmigen und dem gelösten Zustand mancher Stoffe besteht, erscheint dieser Befund durchaus verständlich.

Den angegebenen Beispielen läßt sich eine Anzahl anderer anreihen, bei welchen die Eliminierung des Wassers von einer Reaktionsverzögerung begleitet ist.

Wildermann⁷⁾ fand, daß die Geschwindigkeit der Reaktion:

¹⁾ Gautier u. Charpy, Ueber die direkte Vereinigung der Metalle mit Chlor und Brom, *Compt. rend.* 113 (1891) 597.

²⁾ Endemann, *Amer. Chem. Journ.* 19 (1898) 890.

³⁾ Endemann sieht die Ursache hierfür in dem Umstand, daß die Luft bei verdünnten Ammoniaklösungen eher Zugang habe als bei konzentrierter.

⁴⁾ Spring, Ueber die chemische Wirkung der Körper in festem Zustand, *Bull. de l'Acad. Royal de Belgique* [3] 16 (1888) 48.

⁵⁾ Hallock, Chemische Wirkungen zwischen festen Körpern, *Chem. News* 67 (1898) 48.

⁶⁾ Bei welchen Versuchen Spring die Substanzgemische hohem Drucke ausgesetzt hat.

⁷⁾ Wildermann, Chemische Dynamik und Statik unter Einwirkung des Lichtes, *Proc. Royal Soc.* 70 (1902) 66; *Zeitschr. f. physik. Chem.* 41 (1902) 87, 42 (1902) 257.

$\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{COCl}_2$, geringer ist bei Mangel an Wasserdampf. van't Hoff¹⁾ erwähnt, daß die Bildung von Ammoniumkarbamat aus Ammoniak und Kohlensäure ohne Gegenwart von Wasser viel langsamer verläuft als bei Wassergegenwart, während Alkohol im entgegengesetzten Sinne wirkt, wie auch überschüssiger Alkohol die Aetherifikation von Essigsäure verlangsamt, und ebenso schon in sehr geringer Konzentration die Zersetzung des Diazoessigesters durch Säuren²⁾, wohl in beiden Fällen durch Zurückdrängung der Säuredissoziation.

Fast unübersehbar ist die Menge von Ionenreaktionen, die durch Wassermangel praktisch zum Stillstand gebracht werden, da eben die Grundbedingung für die Ionenbildung fehlt.

Einen stark beschleunigenden Einfluß übt die Gegenwart des Wassers auch aus bei der Verbrennung von Gasen, jedoch nicht in allen Fällen. Die Schnelligkeit der Explosion nimmt bei Cyan sogar mit der Feuchtigkeit ab³⁾, und nach Dixon und Harker⁴⁾ ist die Vereinigung des Chlorknallgases zu Salzsäure durch den elektrischen Funken auch in trockenem Zustande möglich⁵⁾. Auch Dyson und Harden⁶⁾ fanden, daß sich trockenes Chlor und Kohlenoxyd miteinander zu vereinigen vermögen.

Dagegen bemerkte Dixon⁷⁾ im Jahre 1880, daß in einem sorgfältig getrockneten Gemisch von 2 Volumen Kohlenoxyd und 1 Volumen Sauerstoff der Funke einer Leidener Flasche keine Explosion auslöst. Dieselbe tritt jedoch sofort ein, wenn das Gasgemisch Spuren Wasser aufnimmt, und die Explosionsintensität wächst mit der Menge des Wassers. Ebenso wirkt Wasserstoff oder Aether. In einer späteren

¹⁾ van't Hoff, Studien über chemische Dynamik, Amsterdam 1884.

²⁾ Bredig u. Fränkel, Zur chemischen Kinetik des Diazoessigesters, Zeitschr. f. physik. Chem. 60 (1907) 202.

³⁾ Dixon, Die Verbrennung von Gasen, Journ. Chem. Soc. London 1886, 884.

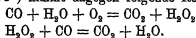
⁴⁾ Dixon u. Harker, Ueber die Vereinigung von Wasserstoff und Chlor allein und in Gegenwart von anderen Gasen, Stud. from the phys. and chem. Labor. of Owens College Manchester 1 (1898) 302.

⁵⁾ Im Licht läßt sich die Vereinigung der trockenen Gase ebenfalls, aber durch eine 25mal stärkere Beleuchtung erzielen, als sie bei den feuchten Gasen notwendig ist.

⁶⁾ Dyson u. Harden, Die Verbindung von Kohlenoxyd mit Chlor unter dem Einfluß des Lichtes, Journ. Chem. Soc. 88/84 (1902) 201.

⁷⁾ Dixon, Ueber den Einfluß des Wassers auf die Verbindung von Kohlenoxyd mit Sauerstoff bei hohen Temperaturen, Rep. of the Brit. Assoc. Swansea 1880, 508.

Arbeit teilt Dixon¹⁾ mit, daß beim Kohlenoxyd und Wasserstoff nicht das Wasser als solches begünstigend auf die Explosion einwirkt, sondern infolge seines Wasserstoffgehaltes, und daß jedes Gas denselben Dienst leistet, vorausgesetzt, daß es Wasserstoff enthält, wie Ammoniak und Schwefelwasserstoff. Dixon denkt sich, daß das Kohlenoxyd durch den Sauerstoff im Wasser oxydiert werde, während der frei werdende Wasserstoff sich mit dem freien Sauerstoff zu Wasser verbinde. Traube²⁾ nimmt dagegen folgende Reaktion an:



Armstrong³⁾ wiederum stellt sich vor, daß die Oxydation des Kohlenoxyds durch den Sauerstoff des Wassers von der gleichzeitigen Einwirkung des freien Sauerstoffs auf den Wasserstoff des Wassers abhängt, oder daß das Wasser einfach als „Kontaktsubstanz“ seinen Einfluß ausübt⁴⁾, und Beketoff⁵⁾ endlich, der auch die oxydationsbegünstigende Wirkung des Cyans erkannt hat, erklärt den Einfluß des Wasserdampfes durch dessen Dissoziation.

Wie das Fehlen des Wassers eine Reaktionsverzögerung bedingen kann, so vermag auch umgekehrt die Gegenwart von Wasser sehr häufig verlangsamen zu wirken.

Schon Urech⁶⁾ zeigte, daß durch Zufügung von einer entsprechenden Quantität Wasser die Beschleunigung der Zuckeroxydation durch Kupfersulfat, Seignettesalz und Alkali beinahe aufgehoben wird, daß aber, wenn die Konzentration fortwährend gesteigert wird, ebenfalls eine Abnahme der Geschwindigkeit stattfindet. Eine Abnahme der oxydativen Wirkung der konzentrierten Schwefelsäure macht sich ferner beim Kjeldahl-Prozeß geltend, wenn die zu zerstörende organische Substanz wasserhaltig ist.

¹⁾ Dixon, Die Verbrennung von Kohlenoxyd und Wasserstoff, Journ. Chem. Soc. London (1886) 94; siehe auch Phil. Trans. 175 (1884) 617.

²⁾ Traube, Ber. d. chem. Ges. 18 (1885) 1890, 1894.

³⁾ Armstrong, Ueber die gegenseitige Einwirkung von Kohlenoxyd, Wasserstoff und Sauerstoff. Eine Bemerkung zu Dixons Abhandlung über die Einwirkung von Kohlenoxyd auf Wasserstoff, Journ. Chem. Soc. London 1886, 112.

⁴⁾ An anderer Stelle führt Armstrong, Proc. Royal Soc. 74 (1904) 184, aus, daß die verlangsamen Wirkung eines Sauerstoffüberschusses auf die Knallgasverfeinerung darauf beruhe, daß das reaktionsbeschleunigende Wasser durch den Sauerstoff zu Wasserstoffperoxyd oxydiert und somit also vermindert werde.

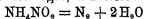
⁵⁾ Beketoff, Bull. de l'Acad. de St Petersburg [2] 34 (1892) 175.

⁶⁾ Urech, Ber. d. chem. Ges. 16 (1883) 2786.

Ebenso nitriert nach Spindler¹⁾ verdünnte Salpetersäure weit langsamer als konzentrierte, und zwar nimmt die Geschwindigkeit mit steigendem Wassergehalt erst schnell, dann langsamer und zum Schluß wieder rasch ab. Nach Spindler trägt die Dissoziation der Säure die Schuld an der Verlangsamung.

Auch Angeli und Boeris²⁾ erklären durch elektrolytische Dissoziation die Tatsache, daß sich verdünnte Ammoniumnitritlösungen bei Steigerung der Temperatur viel später zersetzen als konzentrierte, indem sie annehmen, daß die elektrolytische Dissoziation die Bildung der Stickstoffatome aus den NO_3^- - und NH_2^- -Ionen verhindert. Durch Zurückdrängung der Dissoziation durch gleichionigen Zusatz, wie Chlorammonium, Ammoniumsulfat, sowie Natriumnitrit und Kaliumnitrit gelang es den beiden italienischen Autoren, die Stickstoffentwicklung zu veranlassen, während den Salzen ohne gemeinsames Ion die die Stickstoffentwicklung beschleunigende Fähigkeit abging.

Arndt³⁾ konstatierte sogar, daß solche Salze den Vorgang:



hemmen und zwar bei den Kationen in der Reihenfolge: Kalium, Natrium, Magnesium; bei den Anionen in der Reihenfolge: SO_4 , NO_3 , Cl .

Die Verzögerung hat nach Arndt eine doppelte Ursache: Erstens die Zurückdrängung der Dissoziation, und zweitens die Verminderung der Konzentration der freien salpetrigen Säure, welche der spezifische positive Katalysator der Ammoniumnitritzersetzung ist. Daher wirken indirekt kleine Säuremengen stark beschleunigend und Spuren von Ammoniak stark verzögernd, wie dies Veley⁴⁾ fand, der außerdem die hemmende Wirkung von Aminen, Hydrazinen und Oximen feststellte, während er für Saccharin und Butylamid eine Beschleunigung fand⁵⁾.

Das nämliche Prinzip der Zurückdrängung der Dissoziation durch gleichionigen Zusatz wenden auch Jones und Richardson⁶⁾ bei

¹⁾ Spindler, Ueber die Nitrierungsgeschwindigkeit der Benzolderivate, Ann. Chem. 224 (1884) 283.

²⁾ Angeli u. Boeris, Ueber den Einfluß der elektrolytischen Dissoziation auf die Zersetzung des Ammoniumnitrits in wässriger Lösung, Rend. Reale Accad. dei Lincei [5] 1 (1892) II, 70.

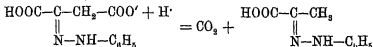
³⁾ Arndt, Ueber die Zersetzungsgeschwindigkeit des Ammoniumnitrits, Zetschr. f. physik. Chem. 39 (1901) 64, 45 (1908) 571.

⁴⁾ Veley, Journ. Chem. Soc. 83 (1908) 786.

⁵⁾ Siehe auch die Arbeit von Blanchard, Ueber die Zersetzung des Ammoniumnitrits, Zetschr. f. physik. Chem. 51 (1905) 117.

⁶⁾ Jones u. Richardson, siehe außer der Literatur im vorletzten Ka-

hier Methode der Bestimmung der Wasserstoffionen an. Denn die Wasserstoffionen drängen die Dissoziation des Oxaleessigsäurephenylhydrazons zurück, wodurch die Reaktion:



mit wachsender Wasserstoffionenkonzentration vermindert wird. Der Rückgang der Kohlensäurebildung dient als Maß.

Vielleicht hängt auch die Verzögerung, welche starke Säuren nach Müller¹⁾ auf die Zersetzung der Brombernsteinsäure zu Fumarsäure (oder Fumarsäure und Äpfelsäure) und Bromwasserstoff ausüben, mit einer ungleichen Beständigkeit des dissoziierten und undissoziierten Moleküls der sich zersetzenden Substanz zusammen. An eine Beteiligung der Dissoziation denken ferner Bodenstein und Lind²⁾ bei der Verzögerung, welche Bromwasserstoff auf seine eigene Bildung³⁾ ausübt, eine Verzögerung, welche Bodenstein als „negative Autokatalyse im homogenen System“ bezeichnet hat. Diese Verzögerung, welche, wie Dampfdichtebestimmungen gezeigt haben, nicht auf Komplexbildung (HBr_2) und auch nicht auf einer Hemmung der Diffusion von Wasserstoff und Brom und einer Verminderung der Zahl der Zusammenstöße ihrer Moleküle durch das Reaktionsprodukt⁴⁾ beruht⁵⁾, könnte darauf zurückzuführen sein, daß der Bromwasserstoff den Zerfall des Broms in seine reaktionsfähigeren Atome herabsetzt⁶⁾.

pitel. Der Zerfall des oxaleessigsauren Phenylhydrazons in wäßriger und saurer Lösung und eine neue Methode zur Bestimmung von Wasserstoffionen, Journ. Chem. Soc. 81 (1902) 1140

¹⁾ W. J. Müller, Ueber die Zersetzungsgeschwindigkeit der Brombernsteinsäure in wäßriger Lösung, Habilitationsschrift, Freiburg i. B. 1902

²⁾ Bodenstein u. Lind, Geschwindigkeit der Bildung des Bromwasserstoffs aus seinen Elementen, Zeitschr. f. physik. Chem. 57 (1907) 168.

³⁾ Eine Hemmung nach dem Massenwirkungsgesetz liegt nicht vor, da die Reaktion bei diesen Temperaturen irreversibel ist.

⁴⁾ Bodländer, Zeitschr. f. Elektrochem. 9 (1903) 559.

⁵⁾ Da außer Bromwasserstoff nur Jod, nicht aber andere Stoffe die Reaktion hemmen.

⁶⁾ Für einen solchen Molekülzerfall des Br_2 spricht der Umstand, daß das Brom nur mit der halben Potenz in die Reaktionsgleichung eingeht:

$$\frac{dx}{dt} = k \frac{(a-x)(b-x)^{1/2}}{m + \frac{x}{b-x}},$$

m ist die durch Probieren zu ermittelnde Konstante (5,00); vgl. das Kapitel: Defini-

Das Gegenstück zu den erwähnten Versuchen bilden diejenigen von Goldschmidt¹⁾, welcher die Esterifizierungsgeschwindigkeit dadurch vermindert, daß er der Saure einen gleichionigen Elektrolyten zusetzt, wodurch die Konzentration der katalytisch wirksamen Wasserstoffionen vermindert wird.

Die Konzentration der letzteren wird ebenfalls auf ein Minimum reduziert, wenn bei der von Bredig und Fraenkel studierten Zersetzung des Diazoessigesters (loc. cit.), die katalysierende Salpetersäure Kaliumnitrat oder Natriumsulfat oder Chlornatrium enthält. Auch Ley²⁾ stützt sich zur Erklärung der durch Wasser bewirkten Verzögerung der Umlagerung der Acetate der Synaldoxime in diejenigen der Antialdoxime auf die Annahme, daß die Salzsäuremoleküle bei Wassergegenwart dissoziieren und dadurch die Fähigkeit verlieren, sich an das Oximacetat anzulagern, durch welche Anlagerung sie die Drehung im Molekül zu bewerkstelligen vermögen.

Auch die Verzögerung, welche nach Tubandt³⁾ die durch Natriumäthylat beschleunigte Umlagerung des R- oder α -Menthons bei Gegenwart von Wasser oder Benzol erfährt, beruht möglicherweise auf einer analogen Ursache, indem sowohl die dissoziierende Fähigkeit des Wassers, als die assoziierende des Benzols einer Anlagerung im Wege sein könnte, die zur Isomerisation führt⁴⁾. Nicht auf einer Dissoziationswirkung, sondern auf der Bildung einer stabilen Verbindung zwischen der Halogenwasserstoffsäure und dem Wasser beruht dagegen die von Meslaus⁵⁾ beobachtete allmähliche Abnahme der anfangs großen Esterifizierungsgeschwindigkeit von Fluorwasserstoffsäure.

Vielleicht erklärt sich die Verzögerung, welche konzentrierte Salzsäure nach Lemoine⁶⁾ auf die Reaktion zwischen Ferrisalzen und Gesetze der Katalyse, S. 65, 66, die Untersuchungen von Ewan, Zeitschrift f. physik. Chem. 16 (1895) 815, van't Hoff usw.

¹⁾ Goldschmidt, Ber. d. chem. Ges. 29 (1896) 2208.

²⁾ Ley, Ueber die Geschwindigkeit intramolekularer Reaktionen bei raumisomeren Oximen, Zeitschr. f. physik. Chem. 18 (1895) 376.

³⁾ Tubandt, Die Inversionsgeschwindigkeit des Menthons, Inaug. Dissert., Halle 1904.

⁴⁾ Außer durch Natriumäthylat wird die Inversion durch Natronlauge, Tetramethylammoniumhydroxyd und ganz besonders stark durch Salzsäure katalytisch beschleunigt.

⁵⁾ Meslaus, Ueber die Esterifizierungsgeschwindigkeit von Flußsäure, Ann. Chim. Phys. [7] 7 (1896) 94.

⁶⁾ Lemoine, Chemisch-dynamische Studien über die Reaktion zwischen Ferrisalzen und Oxalsäure unter dem Einflusse der Wärme, Bull. Soc. Chim. Paris 46 (1886) 289.

und Oxalsäure ausübt, ebenfalls durch eine Bindung des reaktionsbeschleunigenden Wassers durch die konzentrierte Salzsäure, und das Wasser kann seinerseits der Beeinflussung des Dissoziationszustandes seine Wirkung verdanken.

Die so durch das Wasser gebildeten Ionen können dann unter Umständen auch selbständige, spezifische, positiv und negativ katalytische Einflüsse ausüben, zu deren Erklärung noch jede Basis mangelt.

So wirken Salze mit dem Ammoniumion hemmend auf die unter dem Einfluß von Hydroxylionen stattfindende Umwandlung des Serumalbumins in Pseudoglobulin und Euglobulin, wie Moll¹⁾ konstatiert hat; Calcium-, Mangan- und Aluminiumsalze verzögern die Giftwirkung des Chinins, wie v. Eisler und v. Portheim²⁾ durch Versuche mit *Eloëa canadensis* nachweisen konnten, Magnesiumsalze vermindern die bakterientötende Wirkung des Kalks³⁾, und nach Graebe⁴⁾ verzögert das Hydroxylion stark die Zersetzung der Hypochloritlösungen. Infolge der Abspaltung von Hydroxylionen verzögern basische Körper feiner die autokatalytische Zersetzung der Nitrozellulose, während Ammoniumnitrat, Harnstoff und andere zersetzliche Stickstoffverbindungen dieselbe beschleunigen⁵⁾.

Es läßt sich zwar die Gegenwirkung von Anionen und Kationen auf Kolloide verstehen, da die einen fallend, die anderen lösend wirken. Wieso aber zweiwertige und in noch viel höherem Maße dreiwertige Kationen dazu kommen, die Giftwirkung von Lithium-, Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalzlösungen aufzuheben, wie dies nach Loeb⁶⁾ bei den Eiern des Knochenfisches Fundulus der Fall ist, erscheint noch dunkel⁷⁾, und das nämliche gilt für die von Mac Callum⁸⁾ beobachtete antagonistische Beeinflussung der durch Kochsalz (und andere Diuretika) hervorgerufenen Diurese bei intravenöser Einführung von Chlorcalcium und größeren Mengen Chlorbarium⁹⁾,

¹⁾ Moll, Hofmeisters Ber. z. chem. Physiol. u. Pathol. 4 (1903) 563.

²⁾ v. Eisler u. v. Portheim, Biochem. Zeitschr. 21 (1903) 59.

³⁾ Zeitschr. f. angew. Chem. 4 (1891) 350.

⁴⁾ Graebe, Ber. d. chem. Ges. 35 (1902) 2753.

⁵⁾ Mittasch, Zeitschr. f. angew. Chem. 16 (1903) 11.

⁶⁾ Loeb, Ueber den Einfluß der Wertigkeit und möglicherweise der elektrischen Ladung von Ionen und ihre antitoxische Wirkung, Archiv f. d. ges. Physiol. 88 (1901) 68.

⁷⁾ Ja bei Seegeleiern ist die Sache noch dadurch kompliziert, daß ein Ca^{++} -Ion erst dann eine Na^{+} -Ionvergiftung antitoxisch beeinflußt, wenn ein Zwischenkörper, z. B. ein Kaliumion, vorhanden ist.

⁸⁾ Mac Callum, University of California publications, Physiology 1 (1904) 81

⁹⁾ Sehr geringe Chlorbariummengen begünstigen dagegen die Diurese.

für die analoge antagonistische Wirkung der Ca^{++} -Ionen auf die durch Kochsalzlösung verursachte Glykolyse¹⁾, sowie für den in diesem Kapitel schon erwähnten gegensätzlichen Einfluß ein- und mehrwertiger Kationen auf die Erregbarkeit der Muskeln.

Dagegen gelang es M. Fischer²⁾ nicht, zwischen Alkaloiden und Ionen eine Gegenwirkung festzustellen.

Häufig fehlt auch für das Wasser noch jede plausible Vorstellung über seine negative katalytische Wirksamkeit.

So bei der Verzögerung, welche nach v. Than³⁾ der Wasserdampf⁴⁾ auf die Zersetzung des Ammoniaks bei hoher Temperatur ausübt⁵⁾, bei der Abschwächung der reduzierenden Kraft des Wasserstoffs durch die Beimengung von Wasserdampf⁶⁾, bei der Fähigkeit des Wassers und noch mehr der Salzlösungen, aktives Chlor gegen Wasserstoff inaktiv zu machen⁷⁾, bei der Verminderung, welche die Oxydationsgeschwindigkeit des gasförmigen Phosphorwasserstoffs durch das gleiche Agens nach v. der Stadt⁸⁾ erfährt, und bei der starken Verzögerung, welche, wie Shenstone⁹⁾ bemerkt, die Reaktionen erleiden, welche Ozon in Sauerstoff verwandeln. Während sich aus feuchtem Sauerstoff leicht Ozon unter dem Einfluß der dunkeln elektrischen Entladung bildet, liefert der sorgfältig getrocknete Sauerstoff nur sehr wenig Ozon unter den gleichen Bedingungen.

¹⁾ M. Fischer, University of California publications, Physiology 1 (1904) 87.

²⁾ M. Fischer, Besteht ein Antagonismus zwischen Alkaloiden und Salzen? Amer. Journ. Physiol. 10 (1904) 345.

³⁾ v. Than, Ann. Chem. 181 (1864) 129.

⁴⁾ Auch Quecksilberdampf wirkt stark verzögernd; siehe auch van't Hoff, Studien über chemische Dynamik, 1884.

⁵⁾ White u. Melville, Journ. Amer. Chem. Soc. 27 (1905) 373, finden bei ihren Versuchsbedingungen eine geringe Beschleunigung der Zersetzung bei Wassergegenwart.

⁶⁾ Diese Abschwächung bewirken auch andere Gase, aber in viel geringerem Maße. W. Müller, Ann. d. Physik [2] 129 (1866) 459, bemerkt in seiner Abhandlung über diesen Gegenstand, daß bei einer bestimmten Temperatur und bei einem bestimmten Mischungsverhältnis der Einfluß des Wassers denjenigen des Sauerstoffs aufhebe, indem „durch mechanische Attraktion die chemische Anziehung aufgehoben werde“.

⁷⁾ Chapman u. Burgess, Bemerkungen über die Ursache der chemischen Induktionsperiode bei der Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff, Proc. Royal Soc. 74 (1905) 400.

⁸⁾ v. der Stadt, Die Oxydationsgeschwindigkeit bei Phosphorwasserstoff, Zeitschr. f. physik. Chem. 12 (1898) 322.

⁹⁾ Shenstone, Beobachtungen über Eigenschaften von einigen stark gereinigten Substanzen, Proc. Chem. Soc. (1897) 471.

Wie Hautefeuille und Chappuis¹⁾ festgestellt haben, hört bei Chlorzusatz die Ozonbildung durch elektrische Entladung ebenfalls auf, während Zusatz von Wasserstoff, Stickstoff und Fluorsilicium die Entstehung des Ozons begünstigen.

Bei der Oxydation des Phosphors hat ferner Russell²⁾ eine Hemmung durch viel Wasserdampf beobachtet.

Dagegen ist etwas Wasser notwendig zum Zustandekommen der Reaktion³⁾, wie schon vor mehr als hundert Jahren erkannt wurde⁴⁾. Ferner hat sich nach Lunge und Pollitt⁵⁾ das Wasser als Gift für die Eisenoxydkontaktmasse herausgestellt⁶⁾.

Man könnte bei dieser Giftwirkung vielleicht an eine Beziehung denken, zu der von Sackur⁷⁾ beobachteten, durch Wasserdampf katalytisch beschleunigten Umwandlung des SO_3 in die polymere, schwerlösliche Form S_2O_6 .

Verzögerung durch reaktionseigene Endprodukte.

Schon unter den bisher angeführten Beispielen waren solche, bei welchen die beobachteten Hemmungen einen gewissen Einfluß des Massenwirkungsgesetzes erkennen ließen, so vor allem bei den Beobachtungen von Urech und Spindler. Dieses Gesetz kann außerdem in Betracht kommen bei der Verzögerung der Sauerstoffentwicklung aus Kaliumchlorat und Braunstein durch den Zusatz von Chlorkahum⁸⁾.

Ferner könnte das Massenwirkungsgesetz möglicherweise auch eine Rolle spielen bei der von Clara Benson⁹⁾ beobachteten katalytischen Verzögerung der Chromsäureoxydation des Ferrosulfats bei Gegenwart von Ferrisalzen¹⁰⁾, da Ferriionen Oxydationsprodukt der

¹⁾ Hautefeuille u. Chappuis, Compt. rend. 91 (1880) 762.

²⁾ Russell, Journ. Chem. Soc. 83 (1903) 1263.

³⁾ Optimum 1 mg auf 400 l.

⁴⁾ Siehe Historische Einleitung S 18 und dieses Kapitel S. 346

⁵⁾ Lunge u. Pollitt, Zeitschr. f. angew. Chem. 15 (1902) 1105

⁶⁾ Das Arsen, das die Platinkontaktmasse vergiftet, hat auch dagegen bei der vorliegenden Eisenoxydkontaktmasse als günstig bewährt durch Erhöhung des Umwandungsverhältnisses zwischen schwefeliger Säure und Schwefelsäureanhydrid von 45 % auf 75 %.

⁷⁾ Sackur, Zeitschr. f. Elektrochem. 8 (1902) 77.

⁸⁾ Landoldt, Berg- u. Hüttenm.-Ztg. 49, 428.

⁹⁾ Clara Benson, Journ. physical Chem. 7 (1903) 1, 856.

¹⁰⁾ Auch Chromsalze vermögen bisweilen oxydationsverzögernd zu wirken. Rohland, Zeitschr. f. Elektrochem. 15 (1909) 865, zeigte, daß Chromchlorid die Oxydationsgeschwindigkeit des Eisens vermindert, daß aber stärkere Wasserstoff-

Ferroionen sind, während die Verzögerung, welche nach Benson Ferrisalze bei der Oxydation der Jodide ausüben, mit dem Massenwirkungsgesetz natürlich nichts zu tun hat¹⁾

Green²⁾ konnte jedoch bei der analogen Oxydation von Ferrosalzen durch Chlorsäure und Sauerstoff, wie auch bei der katalytischen Wirkung der Ferrosalze bei der Oxydation des Jodwasserstoffs durch Chlorsäure und Jodsäure, keinerlei negativ katalytische Erscheinungen in Gegenwart von Ferrisalzen nachweisen, wie es in bezug auf die Oxydation der Ferroverbindung der Fall sein müßte, wenn das Massenwirkungsgesetz die Ursache der Hemmung durch Ferrisalz wäre.

Immerhin erwähnt Hood³⁾, der den verzögernden Einfluß einer Reihe von Salzen studiert hat⁴⁾, daß bei der Oxydation des Ferrosulfates die entstehenden Produkte die Reaktion verlangsamen. Es handelt sich aber hierbei offenbar nicht um eine den Endprodukten als solchen zukommende Eigentümlichkeit, da Hood auch bei einer Reihe anderer Salze⁵⁾ eine deren Gewicht proportionale Verzögerung der Oxydation des Ferrosulfats durch Kaliumchlorat in Gegenwart von Schwefelsäure beobachtet hat. Eher wird man an eine dissoziationszurückdrängende Wirkung der zugesetzten Sulfate denken. Eine solche Zurückdrängung der Dissoziation kann neben dem Massenwirkungsgesetz auch verantwortlich gemacht werden für die Hemmung, welche viel freie Salzsäure auf die Ausfällung des Goldes durch Oxalsäure⁶⁾ ausübt⁷⁾. Ungewiß ist es ferner, ob die Verzögerung, welche die

ionenkonzentrationen diese Schutzwirkung vernichten, die Rohland mit einer Abscheidung von metallischem Chrom auf dem Eisen in Beziehung bringt.

¹⁾ Vielleicht wirkt das Vorhandensein von Ferrisalz hindernd auf die intermediäre Bildung eines aus dem Ferrosalz entstehenden oxydationsabegünstigenden Peroxyds (siehe das vorige Kapitel S 290)

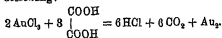
²⁾ Green, Journ. physical Chem. 12 (1908) 889

³⁾ Hood, Ueber die Verzögerung der chemischen Einwirkung, Phil. Mag. [5] 13 (1882) 419, 20 (1885) 444; Jahresber. d. Chem. 1878, 16.

⁴⁾ Diese Verzögerung scheint Hood nicht bloß dadurch bedingt zu sein, daß der Zusatz die Wahrscheinlichkeit der Zusammenstöße vermindert, denn das würde nicht hinreichen, um die Größe der Verzögerung zu erklären. Auch wirken Chloride, wie Zinkchlorid, Kadmiumchlorid, Magnesiumchlorid, umgekehrt gerade beschleunigend auf die Oxydation.

⁵⁾ Untersucht wurden die neutralen Salze des Kaliums, Natriums, Ammoniums, Magnesiums und Zinks, sowie Kalium- und Ammoniumalaun.

⁶⁾ Nach der Gleichung:



⁷⁾ Siehe Treadwell, Qualitative Analyse, 1906, S. 228.

Spaltung des Arbutins (des Hydrochinonglukosids) mittels Emulsin in Gegenwart von Hydrochinon erfährt, dem Massenwirkungsgesetz zuzuschreiben ist. Für eine solche Annahme würde sprechen, daß nach Fichtenholz¹⁾ die Emulsinspaltungen des Amygdalins, Salzens und Gentiopikrins durch Hydrochinon so gut wie unbeeinträchtigt bleiben. Es ist jedoch zu berücksichtigen, daß auch andere Polyphenolderivate, wie Gallussäure und Tannin, die Arbutanhydrolyse sowie die Hydrolyse anderer Glukoside mehr oder weniger zu hemmen vermögen.

Bei einer Reihe anderer Hemmungen kann das Massenwirkungsgesetz mit Sicherheit als Ursache der Erscheinung betrachtet werden.

Dies ist der Fall bei der Verzögerung, welche Salzsäure und Metallchloride nach Klimenko²⁾ und Richardson³⁾ auf die photochemische Zersetzung des Chlorwassers ausüben. Die Wirkung nimmt in jeder Gruppe mit zunehmendem Atomgewicht des Metalles ab. Das nämliche gilt für die Abschwächung der katalytischen Wirkung der Ammoniaklösungen auf die Biotation der Glukose, bei Zusatz von Chlorammonium⁴⁾, für die Verminderung des katalytischen Einflusses der Essigsäure in Gegenwart von Acetaten⁵⁾, sowie für die Verzögerung, welche die Verzuckerung der Stärke⁶⁾ mehr und mehr gegen Ende der Reaktion erfährt⁷⁾, für die analoge, allmählich zunehmende Verlangsamung der Lösung der Stärke in kalter Salzsäure⁸⁾ und für den gehemmten Verlauf fermentativer Reaktionen bei Gegen-

¹⁾ Fichtenholz, Journ Pharm Chim [6] 28 (1908) 255, 30 (1909) 199

²⁾ Klimenko, Ber. d. chem. Ges. 28 (1895) 2558; Klimenko u. Pekatoros, Chem. Zentrabl. 1890, 570; Klimenko u. Rudnizky, Ann. d. neuruss. naturforsch. Ges. 18 (1895) 220.

³⁾ Richardson, Untersuchungen über die Wirkungen des Lichts auf die Wasserstoffatome der Halogene in Gegenwart von Sauerstoff, Report. Brit. Assoc. Leeds (1890) 263.

⁴⁾ Osaka, Zeitschr. f. physik. Chem. 35 (1900) 698

⁵⁾ Ostwald, Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 27 (1888) 1.

⁶⁾ Während John, Berl. Jahrbuch 16 (1815) 261, die Verlangsamung in einer Zersetzung der Schwefelsäure sucht, weist Musculus, Compt. rend. 54 (1862) 194, darauf hin, daß der gebildete Zucker die Reaktion verzögert, wie auch bei der Verzuckerung der Diastase die gebildete Maltose hemmt. Allihn, Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 22 (1880) 46, dagegen glaubt, daß die ungleiche Widerstandsfähigkeit der Dextrine die Ursache der Verzögerung sei. Siehe ferner Salomon, Die Stärke und ihre Verwandlung unter dem Einfluß anorganischer und organischer Säuren, Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 28 (1883) 82. Derselbe ist auch der Ansicht, daß die die Stärke verzuckernden Säuren durch fortgesetzte Wasserübertragung ihre Wirkung ausüben.

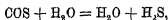
⁷⁾ Salomon, siehe vorige Fußnote.

⁸⁾ Nägeli, Beiträge zur näheren Kenntnis der Stärkegruppe etc.

wart der Umsetzungsprodukte¹⁾. Endlich ist hier die Verzögerung anzuführen, welche Bromkalium auf die Entwicklung der photographischen Platten ausübt²⁾.

Reaktionsverzögerungen physikalischer Natur (Viskosität, „toter Raum“, lichtabsorbierende Stoffe).

Bei einzelnen Reaktionen vermag auch die innere Reibung des Lösungsmittels einen Einfluß auf den zeitlichen Verlauf einer Reaktion auszuüben; so vor allem bei der durch Säuren verzögerten Zersetzung des Carbonylsulfids:



welche Buchböck³⁾ studiert hat, und bei den Reaktionen, welche durch Glycerin verzögert werden, wie die Zersetzung des Schwefelwasserstoffs⁴⁾, des Schwefelammoniums⁵⁾, des Wasserstoffperoxyds⁶⁾ und anderer Stoffe⁷⁾.

¹⁾ Tammann, Zetschr. f. physik. Chem. 3 (1889) 25; siehe darüber jedoch das Kapitel: Definition und Gesetze der Katalyse (falsche Gleichgewichte), S. 152 ff.

²⁾ Der Entwickler wirkt auf das in Lösung befindliche Bromsilber. Die gelöste Bromsilbermenge wird nun durch das Bromkalium vermindert und damit die Entwicklung verzögert. Abegg, Eders Jahrbuch 1904, 65; siehe ferner Lüppo-Cramer, Kolloidchemie und Photographie, Dresden 1908, S. 108, Zeitschr. f. Chem. u. Ind. d. Kolloide 3 (1908) 33, 135, 170; Photogr. Korresp. 1907, 231, 1908, 402; Ateliers d. Photogr. 1908, Heft 8.

³⁾ Buchböck, Zeitschr. f. physik. Chem. 23 (1897) 123, 34 (1900) 229; siehe auch über den Einfluß des Mediums auf die Reaktionsgeschwindigkeit Bugarszky, Ebenda 71 (1910) 705.

⁴⁾ Lepage, Journ. Pharm. Chim. 5, 256, hat vorgeschlagen, das Schwefelwasserstoffwasser (gesättigte Lösung) mit gleichen Gewichtsteilen reinen Glycerins und Wassers zu versetzen. Denselben Vorschlag haben auch Fiumi, Chem.-Ztg. 14 (1890) 1063, und Salazar u. Newman, Sur la conservation de l'acide sulfhydrique, Paris 1892, gemacht. Gawalowski, Rundschau für die Interessen der Pharmazie, Chem. Hyg. 16, 951, verwirft jedoch diesen Zusatz sowohl als denjenigen von Zucker, Salzsäure und anderen Stoffen, die Shilton, Chem. News 62 (1890) 180, zur Konservierung von Schwefelwasserstoffwasser angegeben hat, da hierdurch qualitative und quantitative Reaktionen eine erhebliche Störung erfahren können [Nach Smith, Amer. Journ. Pharm. 70, 225, gilt dasselbe für das Wasserstoffperoxyd. Die titrimetrische Permanganatmethode und die Bestimmung des H_2O_2 nach der Dotschen Hypochloritmethode dürfen nur in Anwendung kommen, wenn keine Präservative zugegen sind. Dagegen erfährt die Zersetzung mit angesäuertem Jodkaliumlösung und die Titration mit Thio-sulfat auch durch größere Mengen Glycerin keine Störung]. An Stelle des Glycerinzusatzes empfiehlt Gawalowski die Herstellung des Schwefelwasserstoffs aus ganz reinem Schwefeleisen, die Benutzung von ausgekochtem Wasser und die Aufbewahrung

In dieses nämliche Gebiet gehören des weiteren die Erscheinungen des „*toten Raumes*“, deren Entdeckung und hauptsächlich Erforschung wir Liebreich¹⁾ verdanken.

Liebreich beobachtete nämlich, daß sich in vollkommen homogenen flüssigen Reaktionsgemischen Räume finden, in welchen die Reaktion verspätet oder gar nicht eintritt.

Sehr kleine Tröpfchen, sowie die Menisken und die Flüssigkeit bis 1—3 mm unterhalb des Meniskus, repräsentieren solche „*tote*“, reaktionslose Zonen. Auch zeichnen sich Kapillarröhrchen durch das spätere Eintreten von Reaktionen in denselben aus. Chemische Vorgänge, welche die besprochenen Verzögerungen aufweisen, sind z. B. die von Landolt²⁾ untersuchte Reaktion zwischen Jodsäure und schwefeliger Säure, sowie die Chloroformbildung:

im Dunklen Die Lösungen sollen sich dann jahrelang halten Als Aufbewahrungsfässchen eignen sich z. B. schwarze Gläser, wie sie Vogel, Ann. d. Physik u. Chem. [N. F.] 43 (1891) 449, und Schneider, Pharm. Zentralb. [N. F.] 9 118, empfehlen Die Eliminierung von Verunreinigungen ist auch die Ursache, warum sich nach Denigès, Journ. Pharm. Chim. 25, 591, Metaphenylendaminlösungen jahrelang halten, wenn sie mit Tierkohle entfärbt und in Berührung mit Kohle aufbewahrt werden.

¹⁾ Lepage, loc. cit.

²⁾ Böhm u. Leyden, Wilmerdorf, D.R.P. Nr. 185597, zitiert nach Birckenbach, Die Untersuchungsmethoden des Wasserstoffperoxyds, Band VII der Sammlung. Die chemische Analyse, S. 29

³⁾ Außer der schon im Kapitel: Definition und Gesetzes der Katalyse (S. 194) erwähnten Anwendung des Glycerins durch Raschig hat ferner Lunge, Ber. d. chem. Ges. 9 (1876) 1315, den Einfluß des Glycerins auf eine Anzahl Reaktionen studiert. Die Verzögerungen, welche Lunge bei Verwendung eines Gemisches von rauchender Salzsäure mit Glycerin gegenüber einer Salzsäurewasseremulsion beobachtete, beruhen jedoch nicht allein auf der Erhöhung der Zähigkeit des Mediums, sondern mindestens ebenso sehr auf der geringen Dissoziation der Säure. Untersucht wurde die Ausbleichung von Papierstücken, die mit Ultramarin gefärbt waren, sowie die Lösung von Zink und Eisen durch die beiden Säuregemische. Besonders stark hemmt das Glycerin, wenn ihm 5% Kienruß zugesetzt wurde. Gummi wirkt dem Glycerin analog.

⁴⁾ Liebreich, Ueber den toten Raum bei chemischen Reaktionen, Sitzungsber. d. preuß. Akad. d. Wiss. 1886, 959, 1889, 189, Zeitschr. f. physik. Chem. 8 (1891) 33; Fuchs, Ueber Liebreichs „toten Raum“ und das Glühen des Platins in Alkoholdämpfen, Ex. u. Rep. 25 (1889) 255; Budde, Ueber die Herstellung toter Räume durch bloße Verdunstung und über die angebliche Kapillaritätskonstante von Emulsionsoberflächen, Beibl. zu Pogg. Ann. (Ref.) 16 (1892) 173; siehe über den toten Raum auch im folgenden Kapitel S. 369, 370.

⁵⁾ Landolt, Sitzungsber. d. preuß. Akad. d. Wiss. 1886, 1007, 1887, 21; Ber. d. chem. Ges. 20 (1887) 745.

Einordnung in diese oder jene der besprochenen Gruppen von Beispielen nicht fügen wollten.

Außer der schon in der historischen Einleitung erwähnten gärungshemmenden Wirkung der Essigsäure, zu deren Nachweis Döbereiner¹⁾ als Reagens eine gärende Zuckerlösung verwendet, und den analogen Beobachtungen von Desfosses²⁾, der den gärungshemmenden Einfluß aller Säuren betont, sowie der Hinderung, welche bei den Marbachschen Versuchen³⁾ Schwefelmetalle, Chloride, Phosphor, Schwefel, Chlor und eine Reihe anderer Verbindungen auf das Glimmen der damit imprägnierten Papiere ausübten, und der von Schönbein⁴⁾ festgestellten Hemmung der Berlinerblaubildung durch Oxalsäure gehören hierher die folgenden Erscheinungen: Bunsen und Roscoe⁵⁾ fanden, daß die Bildung von Chlorwasserstoff aus Chlorknallgas durch $\frac{1}{1000}$ Sauerstoff, $\frac{9}{1000}$ Wasserstoff und $\frac{1}{1000}$ Chlor auf 10 %, 38 % und 60 % reduziert wird⁶⁾.

Die Zersetzung des Schwefelwasserstoffs wird nach Lindo⁷⁾ durch Zusatz von etwas Kampfer, Thymol⁸⁾ oder Borsäure zu den Lösungen verlangsamt. Die Borsäure ist von Fricke⁹⁾ zur Konservierung von Oxalsäure empfohlen worden.

Chlorammonium vermag die Bildung eines Kalium-Calciumtartrats zu verzögern¹⁰⁾. Der freiwillige Zerfall der Uebermangansäure

¹⁾ Döbereiner, Schweiggers Jahrbuch 24 (1828) 412.

²⁾ Desfosses, Schweiggers Jahrbuch 28 (1830) 98, vgl. auch die ähnlichen Beobachtungen von Vauquelin, Ann. Chim. Phys. [2] 41 (1829) 46.

³⁾ Marbach, Journ. f. prakt. Chem. 19 (1840) 144.

⁴⁾ Schönbein, Chemische Notizen, Ebenda 27 (1842) 145.

⁵⁾ Bunsen u. Roscoe, Ostwalds Klassiker Nr. 34, S. 81.

⁶⁾ Siehe auch Mellor, Chem. News 90 (1904) 265.

⁷⁾ Lindo, Zeitschr. f. angew. Chem. (Ref.) 1 (1888) 332.

⁸⁾ Thymol ist als Konservierungsmittel für normale und $\frac{1}{10}$ normale Lösungen von Oxalsäure und Biechweinstein von Gerland, Journ. Soc. Chem. Ind. 10, 25, empfohlen worden. Dagegen hat sich nach Wedemeyer, Landwirtschaftliche Versuchsst. 51 (1899) 375, ein Thymolzusatz nicht bewährt beim Magensaft wegen der nicht zu vernachlässigenden, verdauungshemmenden Wirkung des Thymols. Ebenso verliert mit Thymol versetzte Hefe ihre Fähigkeit, auf Maltose einzuwirken, wie Fischer, Ber. d. chem. Ges. 27 (1894) 2988, gezeigt hat.

⁹⁾ Fricke, Chem.-Ztg. 21 (1897) 248. Nach Jorissen, Zeitschr. f. angew. Chem. 12 (1899) 521, vermag die Oxalsäure nur bei niedriger Temperatur durch Borsäure geschützt zu werden, und Alkohol, der als Zusatz von Hartley, Chem. News 37 (1878) 9, vorgeschlagen wurde, ist wirkungslos.

¹⁰⁾ Siehe Treadwell, Qualitative Analyse 1 (1906) 295, 306.

HMnO_4 wird, wie Schneider¹⁾ hervorhebt, durch Gegenwart freier Salpetersäure gehemmt.

Wie Plugge²⁾ und später Stutze³⁾ gefunden haben, vermag, entgegen der früheren Angabe von Salkowski⁴⁾, eine 0,03 %ige Saccharinlösung die Ptyalintätigkeit völlig zu paralysieren und die Wirkung des Magen- und Pankreassaftes stark zu beeinträchtigen.

Nach Milbauer⁵⁾ wirken verzögernd auf die Schwefelsäureoxydation des Wasserstoffs Vanadin-, Molybdän und Wolframoxyd, Thorium-, Zink- und Magnesiumsulfat, Kieselsäure, Pyrotellurilsulfat usw.

Während lösliche Halogenide, Chlorate, Nitrate, Sulfate und überhaupt die meisten neutral reagierenden Salze die Autoxydation der Metalle in lufthaltigem Wasser beschleunigen, wird diese Oxydation durch Natriumlange und alkalisch reagierende Salze (Karbonate, Phosphate und Borate), sowie ganz besonders durch Nitrite verzögert, ein Verhalten, welches Ihle⁶⁾ zu der elektrolytischen Lösungstension der Metalle in Wasser und dem osmotischen Gegenstand in Beziehung bringt.

Nach Smith und Holmes⁷⁾ und Smith und Carson⁸⁾ wird die gegenseitige Umwandlung der beiden dynamischen, hylotropen Isomeren des flüssigen Schwefels, s_λ und s_μ ineinander⁹⁾ durch Spuren

¹⁾ Schneider, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wiss. in Wien, Math. naturw. Kl. [Abt. IIb] 97 (1888) 256

²⁾ Plugge, Med. Rundschau 1889, 8

³⁾ Stutze, Landwirtschaft. Versuchstat. 38 (1890) 63.

⁴⁾ Salkowski, Archiv f. pathol. Anat. 105 (1886) 46, hat wenigstens für die Pepsinverdauung angegeben, daß dieselbe durch Saccharin nicht behindert werde.

⁵⁾ Milbauer, Zeitschr. f. physik. Chem. 57 (1907) 649

⁶⁾ Ihle, Zeitschr. f. physik. Chem. 22 (1897) 114

⁷⁾ Smith u. Holmes, Ueber den amorphen Schwefel. Ueber das Wesen des amorphen Schwefels und die Einflüsse fremder Körper auf die Vorgänge bei der Unterkühlung geschmolzenen Schwefels, Zeitschr. f. physik. Chem. 54 (1906) 257.

⁸⁾ Smith u. Carson, Ueber den amorphen Schwefel. Weitere Untersuchung über die beiden Formen des flüssigen Schwefels als dynamische Isomere, Zeitschr. f. physik. Chem. 57 (1907) 685.

⁹⁾ s_λ ist die hellgelbe, leichtbewegliche Flüssigkeit, die zwischen dem Schmelzpunkt des rhombischen Schwefels (114,5 und 160°) die stabile Form bildet, während s_μ die braune, dickflüssige, über 160° stabile Modifikation repräsentiert. Der amorphe Schwefel ist der Unterkühlungszustand der letzteren, während s_λ beim Festwerden den zerbrechlichen, kristallinen, loslichen Schwefel gibt. Nur die Anwendung der negativen Katalysatoren, wie SO_2 , ermöglicht es überhaupt, daß der Unterkühlungszustand von s_μ , der amorphe Schwefel, erhalten wird. Den durch Umkristallisieren oder durch Ammoniak etc. frisch gereinigten Schwefel liefert bei der Abkühlung reinen amorphen Schwefel. Er erlangt jedoch

von schwefliger Säure oder Schwefelsäure, sowie Salzsäure, Bromwasserstoff, Phosphorsäure und die Halogene verzögert, während Ammoniak und Schwefelwasserstoff die Umwandlung beschleunigen und zwar durch Entfernung der durch Oxydation des Schwefels an der Luft gebildeten schwefligen Säure, also durch Zerstörung eines negativen Katalysators.

Ähnliche Verhältnisse liegen vor bei der Ineinanderverwandlung der α -Ferrit-, β -Ferrit und γ -Ferritmodifikation des reinen Eisens, wobei Mangan als negativer Katalysator fungiert.

Die von Allihn¹⁾ beim Invertzucker, von Soxhlet²⁾, Rodewald und Tollens³⁾ beim Milchzucker gefundene Verzögerung der Reduktion von Fehlingscher Lösung wird beim eistgenannten durch Lavulose, beim letztgenannten durch Galaktose bedingt.

Ferner sind zu erwähnen die Verzögerungen, welche die Einwirkung der Amalgame von Alkali- und Erdalkalimetallen auf Wasser durch verschiedene Salzzusätze erfährt.

So bewirken nach Fernekes⁴⁾, im Gegensatz zu dem umgekehrten Einfluß, den Natriumbikarbonat, primäres Natriumphosphat, Natriumaluminat, Natriumsulfit, Hydrochinon, Alkohole, Ketone und Amine ausüben, die Salze Bromnatrium, Chlornatrium, Jodnatrium, Natriumsulfat, Borax, Natriumpyrophosphat, Natriumacetat, Chlorcalcium und eine Anzahl anderer eine Abnahme der Reaktion zwischen Kaliumamalgam und Wasser.

Nach Smith⁵⁾ soll die Verzögerung der Einwirkung von Natriumamalgam auf Wasser durch Kalisalze auf der intermediären Bildung von Kaliumamalgam und ebenso die Verzögerung der Reaktion von Kaliumamalgam auf Wasser durch Natriumsalze auf der Zwischenbildung von Natriumamalgam beruhen.

Es ist diese Ansicht jedoch von Fernekes⁶⁾ mit der Begründung zurückgewiesen worden, daß die Reaktion von Bariumamalgam mit Wasser durch Kalium- und Natriumsalze herabgesetzt wird, ob-

die Fähigkeit, solchen zu bilden, wieder beim Stehen an der Luft, indem schweflige Säure entsteht.

¹⁾ Allihn, Verzuckerungsprozeß bei der Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf Starkemehl, Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 22 (1880) 46.

²⁾ Soxhlet, Chem. Zentralbl. 1878, 236.

³⁾ Rodewald u. Tollens, Ber. d. chem. Ges. 11 (1878) 2076.

⁴⁾ Fernekes, Journ. physical Chem. 7 (1903) 911; vgl. auch Kerp, Zeitschrift f. anorg. Chem. 17 (1898) 284.

⁵⁾ Smith, Journ. Phys. Chem. 8 (1904) 208.

⁶⁾ Fernekes, Ebenda 8 (1904) 566.

schon hier die intermediäre Entstehung eines Natrium- oder Kalium-amalgams ausgeschlossen ist.

Nach Noll¹⁾ sollen es ferner reaktionshemmende und beschleunigende Enzyme und nicht in der Eizelle stofflich vorhandene „vererbte Anlagen“ sein, durch welche die Vererbung zustande kommt.

Auch eine Arbeit von Trillat²⁾ hat unter anderem katalytische Hemmungen zum Gegenstand. Ferner sind zu nennen die von Roozeboom³⁾ bei der Hydratisierung und Dehydratisierung des Thoriumsulfats beobachteten Verzögerungen, diejenigen, welche Lindet⁴⁾ bei der Rostbildung feststellte, die Verzögerung der Entwicklung photographischer Platten durch einen Zusatz von Acetonsulfat⁵⁾, und vor allem die von van't Hoff⁶⁾ studierten Hemmungserscheinungen der Ammoniumkarbonatbildung durch Alkoholdämpfe.

Ferner sei noch ein typisches Beispiel der hier nicht besonders hervorgehobenen Autokatalysen⁷⁾ erwähnt, für welche im Fall monomolekularer Reaktionen die Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 - k_2 x) (a - x),$$

und für bimolekulare Reaktionen die Gleichung;

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 - k_2 x) (a - x) (b - x)$$

gültig ist.

Es bedeuten: k_1 die Geschwindigkeitskonstante des unbeschleunigten Prozesses, k_2 den von der Beschleunigung abhängigen Koeffizienten, a und b die Konzentrationen der Ausgangsmaterialien und x die Konzentration der umgesetzten Substanzmenge.

Die erste Gleichung ist zweiter Ordnung, während die zweite einer Gleichung dritter Ordnung entspricht.

Ginsbach und Kessler⁸⁾ waren es, die die merkwürdige Tatsache konstatierten, daß umso weniger Benzol nitriert wird, je mehr man hinzufügt, während normalerweise bei einer bimolekularen Reaktion die Vermehrung des einen wie des anderen Stoffes eine gleiche

¹⁾ Noll, Biol. Zentralbl. 23 (1903) 281, 321, 401.

²⁾ Trillat, Compt. rend. 137 (1907) 187, Bull. Soc. Chim. 29 (1908) 989.

³⁾ Roozeboom, Zetschr. f. physik. Chem. 5 (1890) 198.

⁴⁾ Lindet, Bull. Soc. Chim. Paris 33 (1905) 36, 612.

⁵⁾ Precht, Zetschr. f. wiss. Photogr. 1 (1903) 355.

⁶⁾ Siehe van't Hoff: Cohen, Studien, 1904, S. 36, Jahrbuch d. Elektrochemie (1904) 653.

⁷⁾ Ostwald, Lehrbuch [2] 2, 262; vgl. auch das vorletzte Kapitel S. 207 ff.

⁸⁾ Ginsbach u. Kessler, Zetschr. f. physik. Chem. 2 (1888) 713.

Vergrößerung des Umsatzes bedingt, wenigstens wenn der Vorgang reversibel ist. Bei nicht reversiblen Prozessen braucht dagegen diese Gleichheit der Beeinflussung von seiten beider Reagentien nicht erfüllt zu sein. So wird z. B. die Bildung des Acetanilids durch Essigsäure weit mehr begünstigt als durch Anilin, wie Menschutkin¹⁾ nachgewiesen hat.

Die der Hemmung, welche Kohlenoxyd auf seine eigene Verbrennung ausübt, vergleichbare Hemmung der Nitrirung durch Benzol wollen Girsbach und Kessler dem Umstände zuschreiben, daß nicht die Salpetersäure selbst nitrirt, sondern deren Anhydrid N_2O_5 ; zu dessen Bildung ist aber der Zusammenstoß zweier Moleküle HNO_3 erforderlich, und die Zahl dieser Zusammenstöße wäre es, welche nach Girsbach und Kessler durch das verdünnend wirkende Benzol eine Verminderung erfährt.

Zusammenfassung.

Werfen wir zum Schluß noch einen Blick zurück auf die große Zahl der Reaktionsverzögerungen, so sehen wir, daß sie auf den verschiedensten Ursachen beruhen oder wenigstens den verschiedensten chemischen wie physikalischen Ursachen zugeschrieben werden.

Die Wirkung der negativen Katalysatoren gipfelt jedoch allgemein darin, daß ein positiver Katalysator außer Tätigkeit gesetzt wird, so verschieden auch der Modus ist, nach welchem dies geschieht.

Die wichtigsten Typen seien hier noch einmal kurz zusammengefaßt:

Es kann sich um eine gänzliche Zerstörung des positiven Katalysators, um eine Auflösung, um eine feste, dauernde oder um eine vorübergehende, labile Verbindung handeln.

Die Verbindung kann eine direkte sein, indem der negative Katalysator sich selbst an den positiven kettet, wodurch z. B. ein katalytisch wirksames Ion, wie das Jodion, durch Jod in eine inaktive komplexe Verbindung übergeführt wird, oder die Verbindung ist indirekt, indem der negative Katalysator instande ist, die Vereinigung des positiven mit einem dritten Agens zu bewerkstelligen. In dieser Weise vermag ein durch elektrolytische Dissoziation gebildeter Katalysator mit seinem zugehörigen Ion zur unwirksamen Verbindung zusammenzutreten, wenn der Lösung ein Elektrolyt mit gleichnamigem und daher die Dissoziation zurückdrängenden Ion zugesetzt wird.

¹⁾ Menschutkin, Ber. d. chem. Ges. 15 (1882) 1615.

Nicht weniger häufig als diese Fälle sind jene, wo der negative Katalysator den positiven mit einer dünnen Haut überzieht, die fest, flüssig oder gasförmig sein kann.

Fest ist diese Haut bei der Vergiftung des Platins mit Arsen, flüssig bei der Hemmung, welche Wasser von gewissen Konzentrationen an auf die Phosphoroxydation ausübt, und gasförmig bei der negativ autokatalytischen Hemmung, welche Schwefeltrioxyd auf seine Bildung ausübt, wie dies im vorletzten Kapitel besprochen wurde. Gleichsam das feinere Gegenstück zu dieser greifbaren Oberflächenveränderung des positiven Katalysators, bilden jene, durch Spuren bewirkten Änderungen der Oberfläche, wie sie Blausäure z. B. auf Platin ausüben soll.

Es leiten diese möglicherweise auf Veränderung der Oberflächenspannung beruhenden Vergiftungen zu der letzten durch physikalische Faktoren allein bedingten Gruppe von Verzögerungen über.

Hierher gehört die durch Säuren verzögerte Zersetzung des Karbonsulfids, wo Buchbock einen Einfluß der Zähigkeit des Lösungsmittels annimmt, der analoge Einfluß der Viskosität, welchen Raschig bei den im vorletzten Kapitel erwähnten Versuchen über die Umwandlung des Monochloramins vermutet und den verschiedene andere Forscher zur Konservierung von Schwefelwasserstoff, Wasserstoffperoxyd usw. nutzbar gemacht haben, die Ausflockung kolloidaler Katalysatoren durch Elektrolytzusatz, und endlich das Liebreichsche Phänomen des „toten Raumes“.

Bei sehr vielen der im Verlaufe dieses Kapitels angeführten Verzögerungen sind mehrere Erklärungen möglich und eine endgültige Entscheidung hat noch nicht getroffen werden können, während bei anderen wiederum überhaupt jedwede Vorstellung über die Art der Wirksamkeit des verzögernden Agens mangelt.

VI. Physikalische Faktoren in der Katalyse.

Die durch Oberflächenspannung, Binnendruck, Elektrostriktion usw. bedingten Mediumveränderungen, welche die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen.

Im Verlaufe der bisher behandelten Kapitel sind wir schon mehrfach auf Erscheinungen gestoßen, bei welchen ein Einfluß physikalischer Faktoren nicht zu verkennen ist.

Insbesondere machten sich bei der „negativen Katalyse“ physikalische Einflüsse geltend. So ist das Zustandekommen von Liebreichs *totem Raum* auf derartige Faktoren zurückgeführt worden.

Gartenmeister¹⁾ glaubte, Uebersättigungs- und Verdunstungsphänomene²⁾ hierfür verantwortlich machen zu sollen. Budde³⁾ nahm ebenfalls bei der Chloral-Sodareaktion an, daß eine Ausscheidung im „toten Raum“ nicht stattfindet, weil das entstandene Chloroform⁴⁾ durch Diffusion nach der Oberfläche und Verdunstung entfernt wird, und Fuchs⁵⁾ zog einen die Energie des chemischen Prozesses im „toten Raum“ schwächenden Diffusionsstrom in Betracht, während Liebreich⁶⁾ weder in der Verdampfung noch in Senkungs- und Strömungserscheinungen eine hinreichende Erklärung für seine interessanten Beobachtungen fand. Er sah in dem physikalischen Einfluß der Wand, in verschiedenartigen Spannungen der Flüssigkeitsoberfläche die Ursache des merkwürdigen Phänomens der Reaktionsverzögerung in bestimmten Partien eines Reaktionsgemisches.

Die unmittelbare Folge jener Spannungszustände ist nach Liebreich⁷⁾ eine durch die Erhöhung der Reibungswiderstände bedingte⁸⁾

¹⁾ Gartenmeister, Ann. Chem. 245 (1888) 280

²⁾ Bei dieser Gelegenheit sei erwähnt, daß der Zusatz von Vaselineöl, den Meineke und Schröder, Zeitschr. f. öff. Chem. 3 (1897) 5, zur Konservierung titrierter Permanganatlösung vorschlagen, durch Verhinderung des Verdunstens wirkt.

³⁾ Budde, Zeitschr. f. physik. Chem. 7 (1891) 588. Daß auch das Chloroform selbst imstande ist, reaktionsverzögernd zu wirken, zeigte Reychler, Bull. Soc. Chim. Paris 35 (1906) 803, bei Reaktionen, die die Bildung magnesiumorganischer Verbindungen bedingen.

⁴⁾ Es sei hier angeführt, daß das Chloroform sich andernseits als fällungsbeschleunigendes Agens bewährt hat. Whittel, Chem.-Ztg. 7 (1888) 559, benutzte diesen rein mechanischen Einfluß des Chloroforms, um Chlorsilber rascher zum Absetzen zu bringen, während Arendt und Knop, Chem. Zentralbl. [N F] 1857 II, 178, dieses Mittel bei der Niederschlagbildung anwendeten, welche essigsaures Uranoxydammoniak in einer Phosphorsäurelösung hervorruft.

⁵⁾ Fuchs, loc. cit. voriges Kapitel S. 361, Fußnote 1.

⁶⁾ Liebreich, loc. cit.

⁷⁾ Liebreich, Sitzungsber. d. Berliner Akad. (1890) 1239.

⁸⁾ Auf die Bedeutung der Reibungswiderstände für die Geschwindigkeit der Atombewegung und damit der chemischen Reaktionen wies schon Kajander hin bei der Lösung von Magnesium und Marmor in Säuren [Bull. Soc. Chim. Paris 34 (1880) 825, Ber. d. chem. Ges. 14 (1881) 2053, 2676; Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. [1] 13 (1881), 457; Boguski u. Kajander, Ber. d. chem. Ges. 10 (1877) 34; Boguski, Zeitschr. f. physik. Chem. 1 (1887) 558, 49 (1904) 620; Ber. d. chem. Ges. 9 (1876) 1646; vgl. ferner das Kapitel: Definition und Gesetze der Katalyse, S. 174]. Als Maß der Reaktionsgeschwindigkeit diente Kajander der Gewichtsverlust, den Magnesiumplättchen während einer bestimmten Sekundenzahl in Säuren erfahren.

verminderte Beweglichkeit der Moleküle sowohl des Lösungsmittels als des gelösten Körpers, und diese Behinderung der Beweglichkeit der Moleküle ist es dann, welche die Zahl der molekularen Zusammenstöße der Reagenzien und damit die Reaktionsgeschwindigkeit herabsetzt.

Die Spannungszustände, wie sie in Flüssigkeitsoberflächen herrschen, können aber unter Umständen auch im entgegengesetzten Sinne, d. h. also reaktionsbeschleunigend, wirken. Hierher gehörige Beobachtungen verdanken wir Spring¹⁾, welcher bei seinen Versuchen über die Löslichkeit des Kalkspates in Salzsäure und bei der Lösung verschiedener Körper in Wasser feststellte, daß eine Saure oder Wasser auf eine Substanz an der freien Oberfläche viel heftiger einzuwirken vermag als im Innern der Flüssigkeit. Es ist dieses Liebreichs „totem Raum“ entgegengesetzte Phänomen²⁾ von Klobukow³⁾ durch die Annahme erklärt worden, daß beim Vorhandensein einer freien Oberfläche an dieser eine ununterbrochene, zu beschleunigter Lösung führende Erneuerung des Lösungsmittels durch Kapillarattraktion zustande komme⁴⁾; und in verwandter Weise hat auch Timofejew⁵⁾ die Erscheinung gedeutet und seine Ansichten an dem bekannten Beispiel der teilweise in Wasser getauchten Stange von Kahlauge erläutert, die an der Stelle durchschnitten wird, wo sie mit der Wasseroberfläche in Berührung ist.

Ferner hat Spring⁶⁾ die durch Gasblasen, Risse, explodierende

Die Analogie, welche zwischen der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von innerer Reibung (Widerstand des Mittels), Temperatur, sowie Säurekonzentration und den entsprechenden Verhältnissen bei der Elektrizitätsleitung und dem Diffusionsvorgang besteht, hat unter den modernen Forschern Kajander zuerst betont. Die Versuche von Boguski und Kajander sind dann von Spring, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 1 (1887) 209, weitergeführt worden, siehe auch Spring u. van Aubel, *Ebenda* 1 (1887) 465, Spring, *Ebenda* 2 (1888) 13. Spring stellte beim isländischen Doppelspat eine gleiche Lösungsgeschwindigkeit der Spaltflächen und der parallel zur Achse geschnittenen Flächen fest, während die senkrecht zur Achse geschnittenen Flächen sich schneller in Säuren lösen.

¹⁾ Spring, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 4 (1889) 658.

²⁾ Siehe auch Becquerel, *Compt. rend.* 82 (1876) 354.

³⁾ Klobukow, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 5 (1890) 181

⁴⁾ Bei Deutung des Liebreichschen wie des Springschen Phänomens konnten auch die Arbeiten von Mensbrugghe, *Compt. rend.* 111 (1890) 169; *Bull. Acad. Belg.* [3] 20 (1890) 32, 253, 21 (1891) 420, [3] 30 (1895) 488, sowie von Monti, *Atti R. Accad. delle Scienze Torino* 31 (1895) 150, in Betracht gezogen werden

⁵⁾ Timofejew, Arbeiten der phys.-chem. Sektion in Charkow (1890) 22

⁶⁾ Spring, *Bull. Acad. Belg.* [3] 30 (1895) 32; *Zeitschr. anorg. Chem.* 10 (1895) 161; vgl. ferner Schroeder van der Kolk, *Ann. Chim. Phys.* [4] 4 (1865) 193.

Substanzen etc. bewirkten Zersetzungen des Wasserstoffperoxyds mit Aenderungen der Oberflächenspannung in Zusammenhang ¹⁾ gebracht, und das nämliche gilt für die Einwirkung des angesäuerten Wassers auf Quecksilber.

Eine Vermehrung oder Verminderung der Reibungswiderstände, welche den Molekülen, Atomen oder Ionen der Reagenzien bei ihrer Bewegung entgegenstehen, kann auch durch chemische Zusätze zum Medium bedingt sein, wofür als Beispiel im letzten Kapitel Versuche von Buchböck ²⁾ und Raschig ³⁾ angeführt worden sind; ferner zeigte v. Schroeder ⁴⁾, daß Zusätze von Wasser, Säuren, Basen und Salzen durch eine Beeinflussung der inneren Reibung von Gelatine-lösungen deren Erstarrungsfähigkeit verändern ⁵⁾.

Für die Ionenbeweglichkeit konnte Goldschmidt ⁶⁾ direkt eine Einwirkung durch chemische Veränderung des Mediums nachweisen.

Er fand, daß Ammoniak die Beweglichkeit der Ionen in wäßriger Lösung herabsetzt, und wo eine negativ katalytische Beeinflussung einer Ionenreaktion durch Ammoniak beobachtet wird, muß man daher an diesen Umstand denken.

Ganz besonders sind es Fällungs- und Lösungsreaktionen, welche durch Zusätze zum Lösungsmittel eine Aenderung ihrer Geschwindigkeit erfahren, und zwar sind es vor allem die schwer beweglichen Kolloidteilchen, welche eine große Empfindlichkeit gegenüber Zustandsänderungen des Mediums aufweisen.

¹⁾ Im Sinne der Anschauungen von Thomson und Spring sollten Stoffe wie Alkohol und Aether, welche die Oberflächenspannung herabsetzen, die Zersetzung des Wasserstoffperoxyds hemmen. Tatsächlich wird Alkohol bisweilen dem Wasserstoffperoxyd zugesetzt, um es haltbarer zu machen. Bei anderen schützenden Zusätzen kann jedoch von einer Erniedrigung der Oberflächenspannung nicht die Rede sein (siehe über schützende Zusätze zum Wasserstoffperoxyd Band VII der Sammlung: Die chemische Analyse, Birckenbach, Die Untersuchungsmethoden des Wasserstoffperoxyds).

²⁾ Buchböck, loc. cit.

³⁾ Raschig, loc. cit.; siehe auch Guyard, Bull. Soc. Chim. Paris [Nouv. ser.] 81 (1879) 354; E. J. Brown, Pharm. Journ. 84 (1910) 244, der Lösungen von schwefliger Säure durch einen Glycerinzusatz haltbarer macht, und die zahlreichen analogen Anwendungen des Glycerins im vorigen Kapitel.

⁴⁾ v. Schroder, Zeitschr. f. physik. Chem. 45 (1903) 75.

⁵⁾ Während Chloride, Nitrate, Basen und Säuren das Erstarrungsvermögen erniedrigen (solbildend), verhalten sich auch hier die Sulfate umgekehrt, indem sie das Erstarrungsvermögen erhöhen (gelbildend). Die Solbildner erhöhen, die Gelbildner vermindern die Quellbarkeit der Gelatine.

⁶⁾ Goldschmidt, Zeitschr. f. anorg. Chem. 28 (1901) 97.

Wie Bechhold¹⁾ gefunden hat, genügen schon Spuren von Gelatine oder Gummi arabikum, um die Ausflockung von Mastix²⁾, Kaolin und Metallhydrosolen durch Schwermetallsalze zu hemmen, was Ostwald, Dorn, Hardy, J. J. Thomson und Quincke³⁾ auf Kräfte zurückführen, die der Oberflächenspannung entgegenwirken, welche das Zusammenflocken der kleinsten Tröpfchen bedingt. Genau in derselben Weise wirkt Gelatine, sowie Tannin verzögernd auf die Absetzung einer Tonaufschwemmung bei Elektrolytzusatz, wie Fickenday⁴⁾ beobachtet hat.

Auch bei den alten Eisengallustinten, welche das Eisenoxyd fertig gebildet enthielten, wurde dessen Absetzung durch eine zähflüssige Substanz, meist Gummi arabikum, gehemmt⁵⁾, und eine analoge Schutzwirkung der Gelatine und anderer Kolloide hat Bredig⁶⁾ bei seinen anorganischen Fermenten beobachtet.

Was die Lösungsreaktionen betrifft, so sind eigentliche Katalysen durch Zusatz zum Lösungsmittel von Drucker⁷⁾ beobachtet worden. Er zeigte, daß sich das sehr schwer lösliche Chromchlorid bei Gegenwart von Chromchlorür in eine lösliche Modifikation umwandelt.

In gleicher Weise wirken auch eine Anzahl anderer Reduktionsmittel, und zwar erwies sich die Umwandlungsgeschwindigkeit des unlöslichen in das lösliche Chromchlorid als dem Potential des Reduktionsmittels proportional. Nach Drucker wirken alle diese Reduktionsmittel nur indirekt katalytisch, indem sie den spezifischen Katalysator der Umwandlung, das Chromchlorür, durch Reduktion von Chromchlorid erzeugen.

¹⁾ Bechhold, Zeitschr. f. physik. Chem. (Ref.) 48 (1904) 385.

²⁾ Kolloidlösungen sind überhaupt im allgemeinen dadurch ausgezeichnet, daß sie durch Zusatz zähflüssiger Agenzien haltbarer werden.

³⁾ Quincke nimmt als Hauptbedingung für die Ausflockung eine möglichst große Oberflächenspannung des Suspensionsmittels gegen die Suspension an.

⁴⁾ Fickenday, Journ. f. Landwirtsch. 54 (1906) 343.

⁵⁾ Hinrichsen, Die Untersuchung von Eisengallustinten, Band VI der Sammlung. Die chemische Analyse, Stuttgart 1909, S. 12.

⁶⁾ Bredig u. Müller v. Berneck, Zeitschr. f. physik. Chem. 31 (1900) 258; Bredig, Anorganische Fermente, Leipzig 1901; Bredig u. Reinders, Zeitschr. f. physik. Chem. 37 (1901) 323, 340, 38 (1901) 129, Compt. rend. 122 (1901) 490, Bredig u. Ikeda, Zeitschr. f. physik. Chem. 37 (1901) 165, 323, 448; Ber. d. chem. Ges. 37 (1904) 798; Bredig, Zeitschr. f. physik. Chem. 38 (1901) 122; Chem.-Ztg. 31 (1907) 184, 216; siehe auch Bredigs Handbuch der physikalischen Chemie, S. 61, McIntosh, Journ. physical Chem. 6 (1902) 15, Kuspert, Ber. d. chem. Ges. 35 (1902) 4070, 2815, Witt, Chem.-Ztg. 25 (1901) 399.

⁷⁾ Drucker, Zeitschr. f. physik. Chem. 36 (1901) 173.

Katalytischen Einflüssen ist nach dem nämlichen Verfasser auch die Auflösung der arsenigen Säure unterworfen, welche durch Wasserstoff, Hydroxyl, sowie durch das undissoziierte Natriumacetat beschleunigt wird¹⁾, und zwar zeigte Drucker²⁾, daß eine annähernde Proportionalität zwischen der Quadratwurzel aus der Konzentration dieser Ionen und der Beeinflussung der Auflösungsgeschwindigkeit besteht.

Bei der großen Zahl der im Prinzip schon Raymond Lullus und Basilius Valentinus³⁾ bekannten Löslichkeitsbeeinflussungen⁴⁾,

¹⁾ Drucker, Zeitschr. f. anorg. Chem. 29 (1902) 459, hat seine Ansicht, daß eine katalytische Einwirkung vorliegt, gegenüber der gegenteiligen von Bruner u. Tolloczko, Zeitschr. f. anorg. Chem. 28 (1901) 814, aufrecht erhalten. Letztere betonen unter anderem auch die Bedeutung der oberflächlichen Struktur des sich lösenden Körpers.

²⁾ Drucker, Zeitschr. f. physik. Chem. 36 (1901) 698.

³⁾ Kopp, Geschichte d. Chem. 4, 275.

⁴⁾ Siehe darüber Raoult, Ann. Chim. Phys. [5] 1 (1874) 262, Setschenow, Mém. de l'Acad. imp. de St. Pétersbourg [7] 22 (1875) Nr. 6, 34 (1886) Nr. 3, 35 (1887) Nr. 7; Zeitschr. f. physik. Chem. 4 (1889) 117, Ann. Chim. Phys. [6] 25 (1892) 226, Ostwald, Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 19 (1879) 470, 22 (1880) 251, 23 (1880) 517; Engel, Compt. rend. 104 (1887) 453, 506, 911, 106 (1888) 1398, 112 (1891) 1130, Ann. Chim. Phys. [6] 13 (1888) 370, [6] 17 (1889) 338; Nernst, Zeitschr. f. physik. Chem. 4 (1889) 372; Bodländer, Ebenda 7 (1891) 808; Noyes, Ebenda 6 (1890) 241, 9 (1892) 603, 16 (1895) 125, 26 (1898) 152, Noyes u. Schwaiz, Ebenda 27 (1898) 279; Blarez, Compt. rend. 112 (1891) 434, 808, Lobry de Bruyn, Zeitschr. f. physik. Chem. 10 (1892) 782; Roozeboom u. Schielemakers, Zeitschr. f. physik. Chem. 15 (1894) 588, Kästel, Ber. d. chem. Ges. 27 (1894) 824, 328; Behrend, Zeitschr. f. physik. Chem. 9 (1892) 405, 10 (1892) 265, 15 (1894) 183; Steiner, Dissert., Straßburg 1893; Ann. d. Physik [3] 52 (1894) 275, Weinstein u. Wenger, Amer. Chem. Journ. 14 (1892) 624; Roelofsen, Ebenda 16 (1894) 464; Gordon, Zeitschr. f. physik. Chem. 18 (1895) 1; Jahn, Ebenda 41 (1902) 257, Goldschmidt, Ebenda 17 (1895) 145; Abbot, Ebenda 16 (1895) 125; Bathrick, Journ. physical Chem. 1 (1896), 157; Wenger, Zeitschr. f. anal. Chem. 32 (1899) 616, Schiff, Zeitschr. f. physik. Chem. 23 (1897) 355, Roth, Ebenda 24 (1897) 145; Boedtker, Ebenda 22 (1897) 511; Bohr, Ann. d. Physik [8] 68 (1899) 502, Brunner, Ebenda 26 (1898) 145; Grand, Ebenda 38 (1901) 487, Arrhenius, Ebenda 31 (1899) 222; Braun, Ebenda 33 (1900) 721, Biltz, Ebenda 40 (1902) 185, 43 (1903) 41; Roelofsen, Zeitschr. f. anal. Chem. 34 (1895) 100; Rothmund u. Wilmore, Ebenda 40 (1901) 611; Rothmund, Zeitschr. f. Elektrochem. 7 (1901) 675, sowie Derselbe, „Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung“ in Bredig's Handbuch d. physik. Chem.; Gaus, Zeitschr. f. anorg. Chem. 25 (1900) 236, Konowalow, Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 30 (1898) 367; Abegg u. Riesenfeld, Zeitschr. f. physik. Chem. 40 (1902) 84, Riesenfeld, Ebenda 45 (1903) 461; Bogdan, Ann. scient. Juss. 2 (1902/03) 95, 301, Perman, Journ. Chem. Soc. 79 (1901) 725, 81 (1902) 480, Fox, Zeitschr. f. physik.

welche hier erwähnt sein mögen, besteht nach Skirrow¹⁾ und Christoff²⁾ wenigstens für die Gase eine Beziehung zur Oberflächenspannung³⁾, und Winkler⁴⁾ berechnete, daß die Löslichkeit eines Gases in Wasser proportional der Zähigkeitsveränderung bei verschiedenen Temperaturen sei; auch sollte die prozentische Verminderung der Löslichkeit der Kubikwurzel aus dem Molekulargewicht proportional sein, was jedoch Thorpe und Rodger⁵⁾ bezweifeln.

Auch andere physikalische Einwirkungen sind in Betracht gezogen worden.

Geffcken⁶⁾ ist der Ansicht, daß sowohl bei der Löslichkeitsbeeinflussung von Gasen⁷⁾ durch Elektrolyte, wie bei der wechselseitigen Beeinflussung der Löslichkeit, welche verschiedene Elektro-

Chem. 41 (1902) 458, 43 (1903) 620, Mc Lauchlan, Ebenda 44 (1903) 600; Strömholm, Ebenda 44 (1903) 68, 771; Arkiv för Kemi, Min och Geol 2 (1905) 147, Kumpf, Dissert., Graz, zitiert nach Rothmund, Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung in Biedigs Handbuch; E Meyer, Dissert., Heidelberg, zitiert nach Rothmund (loc. cit.), Fleckenstein, Dissert., Erlangen 1904; Knopp, Zeitschr. f. physik. Chem. 48 (1904) 97, Geffcken, Ebenda 49 (1904) 257; Euler, Ebenda 49 (1904) 303, Hoffmann u. Langbeck, Ebenda 51 (1905) 385; Fühner, Ber. d. chem. Ges. 42 (1909) 887; Heiz u. Knoch, Zeitschr. f. anorg. Chem. 41 (1905) 315, Hulett, Journ. Amer. Chem. Soc. 27 (1905) 49; Antusch, Dissert., Groningen 1894; Derselbe, Zeitschr. f. physik. Chem. 15 (1894) 504, Antusch u. Hollemann, Rec. trav. chim. Pays-Bas 13 (1894) 277, Lundén, Zeitschr. f. physik. Chem. 54 (1906) 532; Levin, Ebenda 55 (1906) 513; Medforth Dawson, Ebenda 56 (1906) 605. Siehe weitere Literatur bei Levin (loc. cit. Fußnote); Geffcken (loc. cit. in dieser Fußnote) und Rothmund (loc. cit., Biedigs Handbuch); siehe ferner auch den Abschnitt über Löslichkeitsbeeinflussung bei Herz, Physikalische Chemie als Grundlage der analytischen Chemie, Kap. 10, S. 75. Band III der Sammlung: Die chemische Analyse

¹⁾ Skirrow, Zeitschr. f. physik. Chem. 41 (1903) 189.

²⁾ Christoff, Ebenda 53 (1905) 321.

³⁾ Durch rasche Druckänderungen läßt sich die Uebersättigung von Gaslösungen aufheben. So erhielt Cagniard-Latour, Ann. Chim. Physique [2] 56 (1834) 252, durch tonende Schwingungen eine Entwicklung von Gasblasen in einer solchen Lösung [siehe auch Gernez, Compt. rend. 63 (1866) 888; Schroder, Pogg. Ann. 137 (1869) 76, Ergänzungsband 5 (1871) 87; Fleischl v. Marxow, Beitr. z. Physiol., Karl Ludwig gewidmet (1888) 113]. Vgl. ferner über Gasübersättigung die Untersuchung von Schonbein, Ann. d. Physik [2] 40 (1837) 332, an Lösungen von salpetriger Säure.

⁴⁾ Winkler, Ebenda 9 (1892) 171.

⁵⁾ Thorpe u. Rodger, Journ. Chem. Soc. 65 (1894) 782.

⁶⁾ Geffcken, loc. cit. diese Seite

⁷⁾ Geffckens Untersuchungen beziehen sich auf Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoffoxydul und Kohlensäure; siehe ferner die Arbeiten von Steiner, Gordon, Jahn, Roth, Knopp, Mc Lauchlan, Fox, loc. cit. S. 373, Fußnote 4.

lyte aufeinander ausüben, Änderungen des Binnendruckes¹⁾ maßgebend sind²⁾, und vorher schon hat Euler³⁾ die Löslichkeitsbeeinflussung als eine Funktion des inneren Drucks der Lösungen aufgefaßt, indem er annimmt, daß der Binnendruck, der das Volumen der Flüssigkeit zu verkleinern sucht, der Auflösung von Nichtelektrolyten entgegenwirkt, weil dabei eine Vergrößerung des Volumens der Lösung stattfindet. Levin⁴⁾ bestreitet jedoch, daß zwischen Binnendruck und Löslichkeitsbeeinflussung ein einfacher Parallelismus besteht, ebenso wie er Rothmunds⁵⁾ und Ciamicians⁶⁾ Ansicht, daß eine Bindung von Wassermolekülen durch die Ionen der Eischeinung zugrunde liegt⁷⁾, und die Erklärungen von Morgan und Kanolt⁸⁾ mit Hilfe einer Komplexbildung der Ionen, die mit Wasserbindung einhergeht, von der Hand weist⁹⁾. Neuerdings hat J. Traube¹⁰⁾ Beziehungen zwischen Löslichkeitsverminderung und Haftdruck entdeckt und den allgemeinen Satz aufgestellt: „Stoffe von größerem Haftdruck in Wasser (Salze usw.) vermindern die Löslichkeit von Stoffen mit geringerem Haftdruck (organische Stoffe usw.). Je größer die Haftdruckdifferenz ist, um so größer ist die Löslichkeitsverminderung.“ Zwischen dem Haftdruck

¹⁾ Ueber den Binnendruck von Elektrolytlösungen siehe Hammann, Zeitschrift f. physik. Chem. 11 (1893) 876, 13 (1894) 174, 543, 14 (1894) 163, 433, 16 (1895) 91, 139, 659, 17 (1895) 620, 725; Lowenherz, Ebenda 18 (1895) 79, 20 (1896) 297.

²⁾ Siehe über die nach Tamman mit dem Binnendruck zusammenhängenden Volumänderungen, welche beim Lösen eines Stoffes auftreten: Tamman, Zeitschr. f. physik. Chem. 21 (1896) 529, 537, Cinelli, Nuovo Cim. [4] 3 (1896) 141; Traube, Zeitschr. f. anorg. Chem. 8 (1895) 1; Lecoq de Boisbaudran, Compt. rend. 121 (1895) 100; Wentworth, Ebenda 121 (1895) 589; Nicol, Chem. Soc. Journ. Trans. (1896) 142; Skubich, Apotheker-Ztg. 10 (1875) 439, 505; Schiff u. Monsacchi, Zeitschr. f. physik. Chem. 21 (1896) 277; Wohl, Ber. d. chem. Ges. 30 (1897) 455.

³⁾ Euler, Zeitschr. f. physik. Chem. 31 (1899) 360.

⁴⁾ Levin, Ebenda 55 (1906) 518; Dissert., Göttingen 1904.

⁵⁾ Rothmund, Zeitschr. f. physik. Chem. 33 (1900) 413.

⁶⁾ Ciamician, Ebenda 6 (1890) 403.

⁷⁾ Daß eine solche Bindung vorkommen kann, zeigten v. Garrard und Oppermann, Göttinger Nachrichten, 1900, S. 86, und Oppermann, Dissert., Göttingen 1900, siehe auch Baur, Ahrens-Herz' Sammlung chem. u. chem.-techn. Vorträge 7 (1903) 466.

⁸⁾ Morgan u. Kanolt, Zeitschr. f. physik. Chem. 48 (1904) 365.

⁹⁾ Rothmund, Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung, S. 155 (Bredigs Handbuch d. physik. Chem.) betont, daß gerade die Salze, die am stärksten aus-salzend wirken, die Sulfate und Karbonate, zur Bindung von Kristallwasser neigen.

¹⁰⁾ J. Traube, Verhandl. d. deutschen physik. Ges. 10 (1908) 880, 896; Ber. d. chem. Ges. 42 (1909) 86, 2185.

einer Substanz und dem Binnendruck des Lösungsmittels besteht nach Traube die Beziehung, daß ein zu losender Stoff den Binnendruck des Lösungsmittels um so mehr herabsetzt, je geringer sein Haftdruck ist. Andererseits hat Traube¹⁾ auf den Zusammenhang zwischen Binnendruck und Oberflächenspannung hingewiesen.

Auch die Elektrostriktion²⁾; d. h. der Spannungszustand des Lösungsmittels, welches sich im Kraftfeld der freien Ionen befindet, kann für die Löslichkeitsbeeinflussung, sowie für Änderungen der Geschwindigkeit herangezogen werden, mit welcher gelöste Körper aufeinander einwirken.

Daß, gleichviel ob durch Binnendruck, durch Elektrostriktion oder durch Kapillarkräfte hervorgerufene Kompressions- und Spannungszustände des Mediums und die damit verbundenen Dichtigkeitsänderungen imstande sind, auf chemische Reaktionsgeschwindigkeiten einzuwirken, dafür sprechen auch die Experimente von Quartaroli³⁾, welcher bei der Verseifung des Methylacetats und Äthylacetats durch Kalilauge in der Nähe des Dichtemaximums des Wassers, also bei 4° Celsius auf ein ebenso anormales Verhalten stieß, wie es für die physikalischen Eigenschaften charakteristisch ist⁴⁾.

Es ist wohl möglich, daß die eigentümliche Katalyse durch Neutralsalze⁵⁾, welche sich in einer Verstärkung der Wirkung vor-

¹⁾ Traube, Zeitschr. f. physik. Chem. 68 (1909) 289

²⁾ Ueber die Elektrostriktion: Drude u. Neinst, Zeitschr. f. physik. Chem. 15 (1894) 79.

³⁾ Quartaroli, Gaz. chim. ital. 34 (1904) 505; siehe auch Ebenda 33 (1903) 497.

⁴⁾ Da Dichtigkeitsänderungen und andere physikalische Eigenschaften des Mediums von Bedeutung für die Reaktionsgeschwindigkeit sein können, so konnte man daran denken, daß ähnliche Änderungen auf die Geschwindigkeit, mit welchen feste Körper in Lösung gehen usw., von Einfluß sein möchten. Carnelly u. Schlerschmann, Chem. News 52 (1885) 6, versuchten denn auch, ob die Auflösungsgeschwindigkeit eines Kupferdrahtes in Chlorammonium und eines Eisendrahtes in verdünnter Schwefelsäure im gespannten und ungespannten Zustand verschieden sei, was jedoch nicht der Fall war.

⁵⁾ Nach den Versuchen von Prinsen Geeligs, Archiv f. Suigerindustrie (1895) und (1898), über die Inversion von Zucker durch Neutralsalze ist die Wirkung der letzteren um so größer, je weiter das Neutralsalz dissoziiert ist; siehe weitere Literatur über die Katalyse durch Neutralsalze im Kapitel: Die Theorien der Katalyse, S. 95—98, Arrhenius, Zeitschr. f. physik. Chem. 1 (1887) 110; Spohr, Ebenda 2 (1888) 194, Euler, Ebenda 32 (1900) 348; Bei. d. chem. Ges. 33 (1900) 3202. Um sich von der an und für sich dissoziationssteigernden Wirkung der Neutralsalze auch bei schwachen Säuren zu überzeugen, genügt es, ein Salz mit ungleichem Ion zu wählen, die Erhöhung des Dissoziationsgrades der

handener Säuren¹⁾ äußert, d. h. also in einer Steigerung von deren elektrolytischer Dissoziation, in jener durch die Ionen des Salzes bedingten Mediumsveränderung²⁾ ihre Ursache hat³⁾. Vielleicht besteht die erwähnte Mediumveränderung in einer Erhöhung der Assoziation des Lösungsmittels; denn es hat sich die Beziehung ergeben, daß ein Lösungsmittel eine um so höhere dissozierende Kraft besitzt, je ausgesprochener assoziiert es ist, je stärker demnach seine eigenen Moleküle zur Komplexbildung neigen.

Wie Vandenbergh⁴⁾ feststellte, ist die Dissoziation assoziierter flüssiger Substanzen in hohem Grade abhängig von der Gegenwart anderer Substanzen; ja, nach Jones und Murray⁵⁾ wird sogar die Assoziation einer Flüssigkeit durch Zusatz einer anderen assoziieren-

Säure und damit die Vermehrung der Geschwindigkeit der durch die Säure bedingten Reaktionen ist eine ganz beträchtliche [vgl. das Kapitel: Die Theorien der Katalyse, S. 110, bei Besprechung der Untersuchungen von Szyskowski u. a., Zeitschr. f. physik. Chem. 63 (1908) 421].

¹⁾ Die schwache Wirkung, welche bei schwachen Säuren, wie Essigsäure, beobachtet wird, wenn das zugesetzte Salz ein mit der Säure gemeinsames Ion besitzt, ist eine einfache Folge des Massenwirkungsgesetzes

$$\frac{(\text{CH}_3\text{COO})(\text{H})}{(\text{CH}_3\text{COOH})} = K$$

Denn eine Vermehrung der Acetationen (im Zähler) bedingt notwendig eine Vermehrung der undissoziierten Essigsäuremoleküle (im Nenner) (vgl. z. B. Heiz, loc. cit. Band III der Sammlung: Die chemische Analyse, Neinst, Theoretische Chemie), und die dissoziationszurückdrängende Wirkung ist es, welche bei den schwachen Säuren den an und für sich positiven reinen Neutralsalzeinfluß verdeckt. Bei den starken Säuren spielt dagegen umgekehrt die Zurückdrängung der Dissoziation keine Rolle, so daß der Neutralsalzeinfluß voll zur Geltung kommt, auch wenn das Salz ein Ion mit der Säure gemein hat.

²⁾ Infolge des Binnendruckes verhält sich eine Salzlösung gewissermaßen wie Wasser unter erhöhtem Druck. Die Kompressibilität ist in beiden Fällen vermindert und die Temperatur des Dichtemaximums erniedrigt. Vgl. Despretz, Ann. Chim. Phys. 70 (1899) 1, Röntgen u. Schneider, Ann. d. Physik [3] 29 (1886) 165; Amagat, Compt. rend. 103 (1886) 429, Ann. Chim. Phys. [6] 29 (1898) 505, Löwenheis, Zeitschr. f. physik. Chem. 18 (1895) 79, 20 (1896) 297, Hauber, Dissert., Stuttgart 1900; siehe auch Haubers Arbeit über den Einfluß des Druckes auf die Viskosität des Wassers, Beibl. zu Ann. d. Physik [5] 25 (1901) 597.

³⁾ Auch die Ionen der Säure werden in um so höherem Grade eine solche Mediumveränderung bedingen, je mehr freie Säureionen in der Lösung vorhanden sind, so daß sich also jede Säure durch ihre eigenen Ionen verstärkt. Hierdurch werden die Abweichungen der starken Säuren vom Proportionalitätsgesetz wohl in erster Linie bedingt.

⁴⁾ Vandenbergh, Bull. de Belge (1903) 908.

⁵⁾ Jones u. Murray, Amer. Chem. Journ. 30 (1903) 198.

den Flüssigkeit herabgesetzt ¹⁾, was zur Beurteilung des Dissoziationszustandes von Körpern in Gemischen verschiedener Lösungsmittel, wie Wasser, Ameisensäure und Essigsäure, von Bedeutung ist ²⁾.

Jedenfalls zeigen die erwähnten Tatsachen, daß Zusätze zum Lösungsmittel weitgehende Änderungen im Gefolge haben.

Chemisch machen sich dieselben vor allem vermöge einer Vermehrung oder Verminderung des Dissoziationsgrades gelöster Substanzen geltend ³⁾.

Der Dissoziationsgrad steht aber in naher Beziehung zur Assoziation sowie zur Dielektrizitätskonstante des Mediums, und diese Größen hängen wiederum zusammen mit den übrigen durch den Zusatz alterierten physikalischen Eigenschaften ⁴⁾ der Flüssigkeit, die mehr oder

¹⁾ Ein Gegenstück hierzu bietet die von Holleman u. Antusch, *Rec. trav. chim. Pays-Bas* 13 (1894) 277, festgestellte Tatsache, daß Wasser unter Umständen die Lösungsfähigkeit von Alkohol gegenüber solchen Stoffen erhöht, welche es selbst nicht zu lösen vermag.

²⁾ Hand in Hand mit der Verringerung der Assoziation sinkt die als Maß der elektrolytischen Dissoziation dienende elektrische Leitfähigkeit.

³⁾ Wie Nernst, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 11 (1893) 845, gezeigt hat, wird durch den Zusatz fremder Stoffe auch die Reaktionsfähigkeit eines Lösungsmittels vermindert, indem der Dampfdruck und damit die diesem proportionale aktive Masse herabgesetzt wird.

⁴⁾ Zu den physikalischen Eigenschaften, welche durch den Zusatz eine Änderung erfahren, gehört die kritische Lösungstemperatur, und Crismer, *Bull. de l'Acad. roy. de Belg.* 30 (1895) 97, hat hierauf eine Methode der Butteruntersuchung begründet und organische Substanzen auf diesem Wege auf ihre Reinheit geprüft. An dieser Stelle möge erwähnt sein, daß nach Taylor und Inglis (*loc. cit.* voriges Kapitel S. 841) der elektrische Widerstand einer Flüssigkeit bei Verwendung einer Aluminiumanode durch Zusatz von Chloriden, Bromiden, Nitraten und Chloraten vermindert, durch Zusatz von Sulfaten und Acetaten dagegen vermehrt wird. Die Verfasser erklären dies durch die Annahme, daß sich auf dem Aluminium eine Schicht von Aluminiumhydroxyd bildet, durch welches die Ionen der erstgenannten Salze schnell, die Ionen von Sulfat und Acetat dagegen langsam diffundieren. Welche Bedeutung solchen ein Diffusionshindernis bildenden Schichten im Bereich der Katalyse zukommt, wurde im vorigen Kapitel erwähnt. Auch sei bei diesem Anlaß an die hemmende Wirkung erinnert, welche eine dem Platin adhärende Schwefeltrioxydschicht bei der Schwefelsäurefabrikation (nach dem Kontaktverfahren) ausübt (siehe das Kapitel: Definition und Gesetze der Katalyse), sowie an eine neue Untersuchung von Jablczynsky, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 64 (1908) 6, welcher die an platinisiertem Platin katalytisch verlaufende Reaktion: $2\text{Cl}'' + 2\text{H} = 2\text{Cl}' + \text{H}_2$ als Diffusionserscheinung charakterisierte. Es bewährte sich die Gleichung:

$$\frac{1}{t_2 - t_1} \log \frac{C - c_1}{C - c_2} = 0,4948 \text{ k.}$$

Die Dicke der Diffusionsschicht = δ am Platin ergab sich aus der Gleichung:

weniger durch die Bedingungen des inneren oder äußeren Druckes, durch kapillare Kräfte, durch Elektrostriktion usw. modifiziert werden ¹⁾).

Wie diese physikalischen Faktoren, so vermögen auch chemische Eingriffe und Aenderungen das Medium so zu verwandeln, daß die in ihm gelösten Körper mit verschiedener Geschwindigkeit aufeinander einzuwirken vermögen, und zwar ruht auch bei dem Einfluß, den die chemische Natur des Lösungsmittels ²⁾ auf die Reaktionsgeschwindigkeit der gelösten Reagenzien ausübt, der Schwerpunkt auf der Vermehrung oder Verminderung des Dissoziationsgrades der gelösten Substanzen.

Die physikalischen sowohl als die chemischen Veränderungen dieser Art lassen sich als „Einfluß des Mediums“ ³⁾ zusammenfassen ⁴⁾).

$$k = \frac{\text{Diffusionskonstante} \cdot \text{Oberfläche}}{\delta \cdot \text{Volumen}}$$

zu 0,051 mm.

¹⁾ Fanzung, Zetschr. f. physik. Chem. 14 (1894) 681, erklärt die Zunahme des Dissoziationsgrades mit dem Druck dadurch, daß die Moleküle im elektrolytisch dissoziierten Zustande ein geringeres Volumen einzunehmen suchen.

²⁾ Siehe darüber näheres im folgenden Kapitel

³⁾ van't Hoff zerlegt in seinen Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie 1, 210 die Wirkung des Mediums auf die Reaktionsgeschwindigkeit in zwei Komponenten, in die mehr generelle, durch physikalische Faktoren bedingte „Kontaktwirkung“, welche das Gleichgewicht nicht verschiebt, und in eine mehr individuelle Einwirkung auf die molekulare Konstitution der Reagenzien und damit auch auf das Gleichgewicht. Die Aenderung des Gleichgewichts ist es, welche außer dem Umstand, daß das Lösungsmittel gegenüber den Reagenzien in großem Ueberschuß vorhanden ist, den Unterschied zwischen dem Einfluß des Mediums und dem katalytischen ausmacht Vgl. feiner S 481 ff.

⁴⁾ de Hemptinne, Zetschr. f. physik. Chem 31 (1899) 35, spricht sich über den Einfluß des Lösungsmittels dahin aus, daß er kein rein physikalisches sei, der sich durch innere Reibung usw. erklären läßt, sondern vielmehr ein „katalytischer“. Dieser im Sinne von Beizelius gefaßte Begriff, wonach Beschleunigungen, welche eine Erklärung zulassen, keine Katalysen wären, dürfte doch etwas zu eng sein, denn so viel ist heute sicher, daß von einer einheitlichen Erklärung aller katalytischen Erscheinungen nicht die Rede sein kann, daß es sich vielmehr bei der Katalyse um einen Sammelbegriff handelt, der die nach einer Richtung hin analogen Wirkungen der verschiedenartigsten Ursachen zusammenfaßt Gelingt es aber in diesem oder jenem Einzelfall, die zu Grunde liegende Ursache einer Reaktionsbeschleunigung aufzudecken, so kann doch mit dieser Erkenntnis nicht die Wirkung jener Ursache aufhören, eine Katalyse zu sein. Insofern ist jedoch de Hemptinnes Ansicht berechtigt, als häufig das, was er als eine „katalytische“ Wirkung des Lösungsmittels bezeichnet, die Summe ist von rein physikalischen und bestimmten noch nicht geklärten Einflüssen (vgl van't Hoff, vorige Fußnote). So ist durchaus nicht immer der Dissoziationszustand, dessen Bedeutung wir im vorigen betonten, entscheidend für den Einfluß des Lösungsmittels auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Cajola u. Cappel-

Einflüsse von seiten der Gefäßwand.

Wie das Lösungsmittel, so spielen auch die angrenzenden Wänden des Reaktionsgefäßes¹⁾ eine große Rolle. Der Einfluß kann

lini, *Gaz chim ital.* 30 (1900) I, 233, fanden sogar bei ihren Versuchen über die Verseifungsgeschwindigkeit in organischen Lösungsmitteln, daß Natronlauge und Kalilauge die kleinere Geschwindigkeit gerade in dem am stärksten dissoziierenden Mittel bedingen, während in Äthylalkohol, worin die geringste Dissoziation stattfindet, die Verseifungsgeschwindigkeit ein Maximum ist. Gennari, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 19 (1896) 436, erklärt das Aufhören der Verseifung durch Natronlauge in methyllalkoholischer Lösung dadurch, daß zwar die elektrolitische Dissoziation für das Zustandekommen der Reaktion eine notwendige, aber allein nicht immer genügende Bedingung sei, besonders, wenn eines der Reagenzien ein Nichtelektrolyt ist (Ester). Cajola und Cappellini konstatierten ferner, daß Baryt und Strontian eine kräftiger verseifende Wirkung als die viel stärker dissoziierte Natronlauge besitzen. Auf Grund dieser merkwürdigen Resultate heben die Verfasser mit Nachdruck die Beziehung hervor, welche zwischen Lösungsmittel und gelöster Substanz besteht. Von weiteren hierhergehörigen Erscheinungen ist zu nennen, daß nach Patten, *Journ. phys. Chem.* 7 (1903) 153, selbst in Lösungsmitteln, in denen keine wahrnehmbare Dissoziation (kein Leitvermögen) stattfindet, die Salzsäure eine bisweilen sogar störmische Einwirkung auf Metalle ausübt. Ferner fanden Walker u. Kay, *Journ. Chem. Soc.* 71 (1897) 489, bei der Bildung des Harnstoffs aus Ammoniumcyanat in wäßriger und alkoholischer Lösung, daß außer der dissoziationszurückdrängenden Wirkung des Alkohols, welche die Reaktionsgeschwindigkeit herabsetzt, ein anderer in entgegengesetzter Richtung tätiger Einfluß des Alkohols sich geltend macht, und zwar überwiegt dieser letztere, denn in 90%igem Alkohol ist die Reaktionsgeschwindigkeit 30mal größer als in reinem Wasser. Dagegen fanden Kastle, Murrill u. Frazer, *Amer. Chem. Journ.* 19 (1897) 894, daß Wasser die Sulfonester $R-SO_2C_2H_5$ rascher zersetzt als Alkohol, besonders rasch, wenn Salze oder Säuren in dem Wasser gelöst sind. Endlich ist bei der von Crafts, *Journ. Amer. Chem. Soc.* 23 (1901) 236, *Bull. Soc. Chim.* 37 (1907) 917, studierten Katalyse in konzentrierten Lösungen nicht der Dissoziationszustand von der die Hydrolyse der Sulfosäuren katalysierenden Salzsäure (oder anderer starker Säuren) maßgebend. Im Gegenteil, gerade solche Einflüsse, die der elektrolitischen Dissoziation entgegenwirken, vermehren die Geschwindigkeit der Hydrolyse zu Kohlenwasserstoff und Schwefelsäure. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird um das 35fache gesteigert, wenn an Stelle einer 19%igen eine 38%ige Salzsäure verwendet wird, und ein Zusatz von Chlorzink vermehrt die Geschwindigkeit noch weiter. Was die innere Reibung anbetrifft, so fand Buchböck, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 34 (1900) 229, siehe ferner Ebenda 23 (1897) 123, daß nur bei den anorganischen Säuren die Zersetzungsgeschwindigkeit des Karbonsulfids umgekehrt proportional der inneren Reibung ist. Bei den organischen Säuren dagegen hängt die Reaktionsgeschwindigkeit außerdem vom absoluten Wassergehalt der Lösung ab, und zwar nimmt das Produkt aus Reaktionsgeschwindigkeit und innerer Reibung um so mehr zu, je kleiner der Wassergehalt ist.

¹⁾ Nach Cohen, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 20 (1896) 303, ist die Reaktions-

sowohl ein physikalischer als ein chemischer¹⁾ sein. Was den ersteren²⁾ anbelangt, so kommt vor allem die Beschaffenheit der Oberfläche in Betracht.

Schon während der ersten Dezennien des vorigen Jahrhunderts war es aufgefallen, daß spitze und scharfkantige Körper, wie gestoßenes Glas, eine größere katalytische Wirksamkeit besitzen als abgerundete Glasstücke³⁾. Ferner zeigten uns die Beobachtungen Springs⁴⁾ die große Bedeutung, welche Risse und Rauheiten in der Gefäßwand für die Reaktionsgeschwindigkeit besitzen⁵⁾. Auch Eckstädt⁶⁾ konstatierte bei der Reaktion zwischen Salpetersäure und Jodwasserstoff eine ähnliche Beschleunigung durch Risse in der Gefäßwandung.

Dann haben Konowalow und Menschutkin behauptet, daß eine Zersetzung von leicht dissoziierbaren Körpern stattfindet, wenn dieselben in Fläschchen mit rauhem Hals oder über Asbest aufbewahrt werden. Meyer und Pond⁷⁾ konnten dies jedoch nicht bestätigen⁸⁾, und auch Alexejew⁹⁾ hält die Versuche von Konowalow und Menschutkin für nicht beweisend in bezug auf eine katalytische Wirkung des Glases. Ja Konowalow¹⁰⁾ selbst fand später, daß die Zersetzung des flüssigen Amylacetates, welche Menschutkin¹¹⁾ bei 180° beobachtet hatte, sich auf eine Verunrein-

geschwindigkeit bei Gasen eine Funktion der Beschaffenheit der Gefäßwände. Dagegen konnte Cohen, *Ebenda* 25 (1898) 483; *Maandbl v Natuurw* 21 (1897) 190, einen Einfluß des Mediums auf die Reaktionsgeschwindigkeit bei Gasen nicht beobachten. Arsenwasserstoff zersetzte sich bei Gegenwart von Wasserstoff oder Stickstoff ebenso schnell wie in unvermischtem Zustand, wie dies Nernst, *Theoret. Chem.*, 6. Aufl., 1909, S. 455, erwartet hat. Demgegenüber bewirkt sorgfältige Reinigung der Glasgefäße eine Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit um 90%.

¹⁾ Loc. cit. im letzten Kapitel (Rayman und Sulc), sowie im folgenden.

²⁾ Ueber den Einfluß, den Form und Dicke der Gefäße auf die Reaktionen ausüben, siehe Lemoine, *Compt. rend* 112 (1891) 992.

³⁾ Siehe das Kapitel: Die Theorien der Katalyse, S. 180.

⁴⁾ Siehe das Kapitel: Definition und Gesetze der Katalyse.

⁵⁾ Bei dieser Wirkung sind häufig die adsorbierten Gase beteiligt. Es gelingt dann, durch Erhitzen die anhaftende Luft und damit die Aktivierung zu eliminieren. Durch Berühren mit der Hand wird eine erneute Adsorption und Reaktivierung bewirkt.

⁶⁾ Eckstädt, *Zeitschr. f. anorg. Chem.* 29 (1901) 51.

⁷⁾ Meyer u. Pond, *Ber. d. chem. Ges.* 18 (1885) 1623.

⁸⁾ Auch durch scharfkantigen Quarzsand gelang es den Verfassern nicht, den Dampf von tertiärem Amylacetat, Chloramyl usw. zur Dissoziation zu bringen.

⁹⁾ Alexejew, *Ber. d. chem. Ges.* 19 (1886) 812.

¹⁰⁾ Konowalow, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 1 (1887) 63, 2 (1888) 6.

¹¹⁾ Menschutkin, *Compt. rend.* 95 (1882) 648.

gung mit Essigsäure zurückführt, wie auch Propion- und Buttersäure den nämlichen katalytischen Einfluß auf die Amylacetatzersetzung geltend machen. Es scheint demnach wahrscheinlich, daß die Beobachtung einer Dissoziation an rauen Oberflächen bei den Versuchen von Konowalow durch eine versteckte Säurekatalyse bedingt worden ist.

Dagogen ist bei der von Krause und Viktor Meyer¹⁾ studierten Knallgasvereinigung in Glasgefäßen, ebenso wie bei der historisch bemerkenswerten Darstellung von Wasserstoffsäuren²⁾, welche Corenwinder³⁾ mit Hilfe poröser Körper durchführte, zweifellos eine Oberflächenwirkung im Spiel; auch muß eine solche bei den Versuchen Lockemanns⁴⁾ über die Zersetzung des Arsenwasserstoffs durch feinfaserige Stoffe (Watte, Glaswolle) beteiligt sein; das abgeschiedene Arsen vermag dann außerdem autokatalytisch seine Bildung zu beschleunigen.

Neben Oberflächenwirkungen kann dann ferner die minimale Radioaktivität vieler Gefäßmaterialien⁵⁾ von Bedeutung sein. Denn, wie Patterson⁶⁾ hervorhebt, genügt diese Radioaktivität, um die von Elster und Geitel sowie Wilson beobachtete Ionisation der in den Gefäßen eingeschlossenen Gase zu erklären, und Findlay⁷⁾ ist der Ansicht, daß viele Gasreaktionen durch diese Ionisationswirkung von seiten der Gefäßwand bedingt sind. Bisweilen vermag das Glas der Gefäßwände auch vermöge seiner Eigenschaft, Sauerstoff zu absorbieren, eine katalytische Wirkung auszuüben. Vermutlich bildet sich bei der Absorption ein Alkaliperoxyd⁸⁾, das als Sauerstoffüberträger fungiert⁹⁾, wie dies Berthelot¹⁰⁾ bei der Knallgasvereinigung

¹⁾ Krause u. Viktor Meyer, Ann. Chem. 264 (1891) 85; siehe auch die Arbeiten von van't Hoff, V. Meyer, Askenasy und Freyer, S. 169.

²⁾ Schwefelwasserstoff und Selenwasserstoff wurden mit Bimsstein, Jodwasserstoff und Bromwasserstoff mit Platin dargestellt.

³⁾ Corenwinder, Ann. Chim. Phys. [3] 34 (1852) 77.

⁴⁾ Lockemann, Zeitschr. f. angew. Chem. 18 (1905) 416, 491.

⁵⁾ Glas und Metall.

⁶⁾ Patterson, Phil. Mag. [6] 6 (1903) 231.

⁷⁾ Findlay, Zeitschr. f. physik. Chem. 50 (1905) 505 (Ref. zur Arbeit von Patterson, vorgef. Fußnote).

⁸⁾ Ein Peroxyd kann auch die Ursache für katalytische Wirkungen sein, welche von den Wänden von Metallgefäßen ausgehen. Für die Bildung von peroxydartigen Körpern spricht auch der Umstand, daß aus Kupferkesseln destilliertes Wasser nach Eschbaum, Deutsche med. Wochenschr. 21 (1895) 106, oxydierende Eigenschaften besitzt.

⁹⁾ Auch das Platin zeigt, wie dies Bodländer und v. Köppen beobachteten, und wie dies später Lukas, Zeitschr. f. Elektrochem. 11 (1905) 182,

wahrscheinlich gemacht hat. In demselben Sinne wirkt auch ein Zusatz von Bariumoxyd¹⁾, das bei der Versuchstemperatur (280°) in Bariumperoxyd überzugehen vermag.

Auch andere Gase werden von Glas absorbiert, so z. B. der Jodwasserstoff, wie Bodenstein²⁾ bei seiner Untersuchung über die Zersetzung und Bildung dieses Gases feststellte.

Der von Richardson³⁾ beobachtete Einfluß, welchen Glas bei seinen Experimenten über die Wirkung des Lichtes auf die Wasserstoffsäuren der Halogene bei Sauerstoffgegenwart ausübt, ist vielleicht einer solchen Absorption zuzuschreiben. Einen eigentümlichen Einfluß, den Metalle auf die Wechselwirkung ausüben, welche zwischen Gasen⁴⁾ und Glas stattfindet, hat Beilby⁵⁾ konstatiert, indem er beobachtete, daß sich rings um das Metall ein weißer Belag auf dem Glase bildet, der aus einem Zersetzungsprodukte des Glases besteht. Nach Beilby beruht die Wirkung der Metalle darauf, daß feinste Metallpartikelchen sich ablösen und katalytisch auf Gase, insbesondere auf schweflige Säure unter Bildung des den Belag hervorruhenden Schwefeltrioxyds einwirken. Auch bei gelösten Körpern kann übrigens die Wandung der Gefäße eine Rolle spielen.

Wie Kuspert⁶⁾ zeigte, führt die Verwendung von gebrauchten Glasgefäßen zu einer rascheren Sedimentation des kolloidalen Silbers. Vielleicht liegt hier ein Mangel an Alkalisilikat⁷⁾ vor, welches nach Kuspert⁸⁾ der Sedimentation von kolloidalem Silber und Gold entgegenwirkt⁹⁾.

eingehend verfolgte, eine starke Absorptionsfähigkeit für Sauerstoff. Es ist diese Absorptionsfähigkeit jedoch nach Lukas durch den Gehalt an Iridium bedingt. Auch ist die Oberflächenbeschaffenheit des Platins von großem Einfluß.

¹⁰⁾ Berthelot, *Compt. rend.* 125 (1897) 271.

¹⁾ Ueber die katalytische Wirksamkeit des BaCO₃ bei der Darstellung des Acetons aus Essigsäure siehe Squibb, *Journ. Amer. Chem. Soc.* 17 (1895) 187, 18 (1896) 281.

²⁾ Bodenstein, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 22 (1897) 1.

³⁾ Richardson, *Report Brit. Assoc.* Nottingham (1898) 381.

⁴⁾ Die Gase müssen feucht sein.

⁵⁾ Beilby, *Chem. News* 90 (1904) 180.

⁶⁾ Kuspert, *Ber. d. chem. Ges.* 35 (1902) 4066.

⁷⁾ Vgl. die Wirksamkeit der kolloidalen Kieselsäure. Landstein u. Jagio, *Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol.* 3 (1903) 373.

⁸⁾ Kuspert, *Ber. d. chem. Ges.* 35 (1902) 2815, 4070.

⁹⁾ Zu erwähnen ist auch die verlangsamende Wirkung von Glas, welche bei der Reaktion von Fluor auf Brom Lebeau, *Bull. Soc. Chim. Paris* 35 (1906) 149, festgestellt hat.

Ein Einfluß der Gefäßwand machte sich auch bei Bakterienkulturen geltend, indem dieselben in Hinsicht auf ihre Keimung lichtempfindlich waren, wenn sie in kupfernen Gefäßen gehalten wurden, während den nämlichen Kulturen in Glasgefäßen eine derartige Empfindlichkeit abging.

Nach Purvis und Wilkes¹⁾ ist die Lichtwirkung eine indirekte²⁾.

Wie Urech³⁾ feststellte, kann die Beschaffenheit der Gefäße auch insofern von Bedeutung sein, als der Oberflächenumfang der Mischungen bisweilen von Einfluß ist, wie sich dies z. B. bei Urechs Messungen der Ausscheidungsgeschwindigkeit von Kupferoxydul durch Invertzucker aus Fehlingscher Kupferlösung ergeben hat.

Endlich sind selbst bei ungelosten Körpern Einflüsse von seiten des Reaktionsgefäßes konstatiert worden. Wie Brügelmann⁴⁾ gefunden hat, ist das durch Glühen des Hydrates hergestellte Baryumoxyd von ungleicher Beschaffenheit, je nachdem zu seiner Darstellung Graphit- oder Platintiegel in Anwendung kommen. Im Platintiegel werden polarisierende, hexagonale Nadeln vom spez. Gew. 5,32 erhalten, während im Graphittiegel eine mikrokristallinische Masse vom spez. Gew. 5,74 entsteht, die, als nicht polarisierend, dem regulären System angehören muß.

Wie die vorhin besprochene Absorption von Gasen⁵⁾ durch Glas,

¹⁾ Purvis u. Wilkes, Proc. Cambr. Phil. Soc. 14 (1908) 861.

²⁾ Die verzögernde Wirkung, welche blaues Licht auf die Entwicklung von Bakterien ausübt, führen Purvis und Wilkes darauf zurück, daß das Licht die Säuremenge und damit auch die Löslichkeit des Kupfers verändert.

³⁾ Urech, Ber. d. chem. Ges. 15 (1882) 2687.

⁴⁾ Vergleichbar der interessanten Beobachtung von Brügelmann, Ueber eine neue katalytische Erscheinung und über den Dimorphismus des Baryts, Zeitschr. f. anal. Chem. 29 (1890) 128, ist diejenige von Fittika, Jahresber. d. Chem. 1880, 1, über den Einfluß von Kolloiden auf die Kristallform. Zur Erklärung der merkwürdigen Erscheinung nimmt Brügelmann an, daß die Formänderung auf einer durch die Platingegenwart bedingten, veränderten Darstellung beruht. Zunächst sollte sich durch die sauerstoffübertragende Wirkung des Platins Bariumperoxyd bilden, das hierauf in das Oxyd übergehen würde.

⁵⁾ Siehe außer der in den ersten Kapiteln der Arbeit angegebenen Literatur Schmidt, Zeitschr. f. physik. Chem. 15 (1894) 56; Zacharias, Ebenda 39 (1902) 468; Appleyard u. Walker, Journ. Chem. Soc. 69 (1896) 1834; Maassen u. Richards, Proc. Royal Soc. [ser. A] 78 (1907) 412; Tlavers, Ebenda [ser. A] 78 (1907) 9; Zeitschr. f. physik. Chem. 61 (1908) 241; Korte, Trans. Chem. Soc. 1905, 1530; Freundlich u. Losev, Zeitschr. f. physik. Chem. 59 (1907) 284, siehe vor allem auch Literatur bei Freundlich, Ebenda

wie überhaupt durch irgendwelche Gefäßwandungen, so vermag auch die Adsorption¹⁾ eine Reaktionsbeschleunigung zu veranlassen. Denn wie schon an anderem Ort, insbesondere im Kapitel: „Die Theorien der Katalyse“ (S. 81) ausgeführt worden ist, verlaufen Gasreaktionen²⁾ um so rascher, je größer die Chancen dafür sind, daß die Moleküle der Reagenzien zusammenstoßen. Die Zahl der Zusammenstöße wächst aber natürlich mit der Verdichtung, mit der Vermehrung der Konzentration³⁾ der reagierenden Stoffe⁴⁾.

Daß Reaktionsbeschleunigungen durch Verdichtung tatsächlich vorkommen, zeigen außer den schon an anderer Stelle erwähnten Beispielen die von Dumoiseau⁵⁾ bewerkstelligte Chlorierung und Bromierung des Chlormethyls und Brommethyls zu Chloroform bzw. Bromoform in Gegenwart von Tierkohle, die auf 250—300° erhitzt war, und andere von dem nämlichen Forscher unter den gleichen Bedingungen durchgeführte Substitutionen.

Endlich vermögen die Gefäßwände einen Einfluß auch infolge einer tieferen oder höheren Temperatur auf ein Reaktionsgemisch auszuüben⁶⁾. Es kann jedoch eine Einwirkung nicht mehr als Katalyse betrachtet werden, sobald durch die Zufuhr oder die Wegnahme von Energie die treibende Kraft der Reaktion in Mitleidenchaft gezogen wird. Häufig wirken aber derartige Einflüsse so versteckt, daß man ihr Vorhandensein nicht gewahr wird und die beobachtete Beschleunigung oder Verzögerung daher einfach als „Katalyse“ bezeichnet.

57 (1906) 335, 451, 61 (1908) 249; siehe auch Müller-Erbach, Wiener Anz. d. Akad. d. Wiss. 39 (1902) 102; Wiener Ber. 111 (1902) Abt. 2, 684, Krieger, Dissert., Berlin 1892; vgl. ferner Randall, Ueber die Diffusion enger Gase durch Pt bei höherer Temperatur, Amer. Chem. Journ. 19 (1897) 682.

¹⁾ Melander, Boltzmann-Festschrift, 1904, 789.

²⁾ Analog auch Reaktionen zwischen gelösten Körpern

³⁾ Siehe bei gelösten Körpern van't Hoff, Studien zur chemischen Dynamik, S. 24; Omeljansky, Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. [1] 24 (1892) 647; vgl. auch Urech, Ber. d. chem. Ges. 17 (1884) 2165; de la Croix, Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 29 (1884) 478, Römer, Ann. Chem. 238 (1886) 172; Reicher, Ebenda 238 (1887) 276.

⁴⁾ Bisweilen können wie bei der Adsorption gelöster Körper auch chemische Einflüsse komplizierend eingreifen, indem die Reaktion des Mediums eine Veränderung erfährt; so konstatierte Krücker (loc. cit.), daß nach der Adsorption ursprünglich neutrale Salzlösungen alkalisch geworden waren.

⁵⁾ Dumoiseau, Compt. rend. 92 (1881) 42.

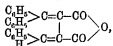
⁶⁾ Siehe z. B. Marchis, Journ. de Phys. [3] 10 (1901) 525.

Die Beschleunigung chemischer Reaktionen durch Licht.

Die Lichtwirkungen können meist als echt katalytische Erscheinungen betrachtet werden, vorausgesetzt, daß man in der Definition der Katalyse den Begriff des Fremdstoffs nicht allzu buchstäblich faßt. Denn das Licht beschleunigt in ähnlicher Weise wie die stofflichen Katalysatoren im allgemeinen schon von selbst verlaufende Prozesse, und nur bei den wenigen „*umkehrbaren photochemischen Vorgängen*“ hat Luther¹⁾ gezeigt, daß das Licht, indem es chemische Gleichgewichte stört, eine Arbeit leistet, welche sich aus der Konzentrationsänderung der beteiligten Körper berechnen läßt²⁾.

¹⁾ Luther, Zeitschr. f. physik. Chem. 30 (1899) 628

²⁾ Außer den von Luther beschriebenen sind umkehrbare photochemische Reaktionen die von Biltz, Zeitschr. f. physik. Chem. 30 (1899) 527, beobachteten photochemischen Erscheinungen beim Benzaldehydphenylhydrazon, Kummilosazon usw., welche Substanzen im Licht rote Farbtöne annehmen, während im Dunkeln die ursprüngliche gelbe oder grauweißliche Farbe selbst nach wochenlanger Belichtung regeneriert wird. Ferner sind hier zu nennen die Beobachtungen von Maackwald, Ebenda 30 (1899) 140, Baur, Ebenda 45 (1908) 618, und Schaum, Ges. Bef. Naturwiss. Marburg (1901) 181, sowie diejenigen von Stobbe, Ann. Chem. 359 (1908) 1, bei den Fulgiden, insbesondere dem Triphenylfulgid



das beim Belichten braunschwarz wird, um im Dunkeln wiederum die ursprüngliche orangegelbe Farbe anzunehmen. Die Schwärzung bedingen die blauen und violetten Strahlen, während die Rückbildung durch die roten und gelben Strahlen beschleunigt wird. Vielleicht gehört hierher auch die von Phipson, Mondes 53 (1880) 353, siehe ferner Cawley, Chem. News 63 (1891) 88, gefundene Umwandlung der durch Fällung von Zinksulfat mit Schwefelbarium (Gemisch von Bariumsulfat und Zinksulfid) erhaltene weiße Maleifarbe. Dieselbe wird, wenn sie nicht lange genug auf Rotglut erhitzt worden ist, im Sonnenlichte schwarz, um im Dunkeln die ursprüngliche Weiße wieder anzunehmen, und zwar sind es die ultravioletten Strahlen, welche die Schwärzung bedingen, da unter Glas, welches jene Strahlen absorbiert, so gut wie keine Verfärbung eintritt. Das Kriterium, ob eine Reaktion zu den umkehrbaren photochemischen Prozessen gehört, ist nach Luther der Nachweis, ob sich der Farbwechsel beliebig oft beim Belichten und Verdunkeln bewerkstelligen läßt. Dies ist nach Luther und Weigert, Zeitschrift f. physik. Chem. 51 (1905) 297, und Luther u. Plotnikow, Ebenda 61 (1908) 518, nicht der Fall bei den von Liesegang, Archiv f. wiss. Photogr. 2 (1900) 111, studierten umkehrbaren photochemischen Vorgängen; so bei der Bräunung eines mit Wismuthchlorid getrankten Papierses, der analogen Verfärbung von Kaliumferrioxalat (unter der Bildung des Oxydsalzes), der Rötung der kon-

Dem Proportionalitätsgesetz der Katalysatorenwirkung¹⁾ entspricht auch ein ganz ähnliches für den Einfluß des Lichtes; denn das „*photochemische Grundgesetz*“ lautet in der von Luther und Weigert²⁾ gegebenen Formulierung: „*Die in einem Volumenelement in einer gewissen Zeit veränderte Menge eines lichtempfindlichen Stoffes ist proportional der in derselben Zeit in diesem Volumenelement absorbierten Lichtmenge.*“ (Unter Licht soll auch der ultrarote und ultraviolette Spektralteil verstanden werden.)

Es wäre möglich, daß Ferrosalze etwas von ihrer „*katalytischen*

zentriert wäßrigen Lösung von Rhodanammonium und Rhodanal, und der Blaugrünfärbung einer Lösung von Molybdänoxid in Schwefelsäure (wobei molybdänsaures Molybdänoxid entsteht) Denn die von Liesegang beim Verdunkeln konstatierte Entfärbung entspricht nur einer partiellen Rückbildung der ursprünglichen Substanz, und das Phänomen der Farbänderung ist daher nicht unbegrenzt reproduzierbar. Luther und Plotnikow erläutern dies an dem Beispiel des Eisenoxalatentwicklers



Die im Lichte rote Lösung wird beim Stehen im Dunkeln grün, indem sich Ferrioxalat bildet. Bei Belichtung wird die Farbe der Lösung wieder rot, da Ferrioxalat zu Ferroxalat und Kohlensäure zerfällt, wie dies schon Dobereiner, Schweiggens Journ. 62 (1839) 90, nachgewiesen und später Draper, Suckow, Reynolds und Eder, Beitr. z. Photochem. u. Spektralanalyse, 2. Teil, S. 17, eingehend untersucht haben. Auch wurde gesagt, daß die Zersetzung des oxalsäuren Eisenoxys viel rascher ist als diejenige der Oxalsäure allein, daß also Eisenoxys wie auch Uranoxys, Mangansalze, Ferro-, Chrom- und Thoriumnulfat als Katalysator wirkt. Nièpce de St. Victor u. Corvisart, Compt. rend. 49 (1859) 868; Ann. Chem. 113 (1859) 114, Richardson, Journ. Chem. Soc. 65 (1894) 450; Jorissen u. Reicher, Zeitschr. f. physik. Chem. 31 (1894) 142; vgl. auch die ionentheoretische Erklärung der Eisenoxalatzerersetzung von Roloff, Ebenda 13 (1894) 387. Siehe ferner über die Einwirkung von Oxalsäure auf Ferrhydroxyd: Rosenheim, Zeitschr. f. anorg. Chem. 11 (1896) 175, Cameron u. Robinson, Journ. physical Chem. 13 (1909) 157. Der durch die Kohlensäureentwicklung bedingte sukzessive Aufbrauch der Oxalsäure und des Sauerstoffs in einer irreversiblen Reaktion setzt der Zahl der möglichen Farbänderungen der Lösung eine natürliche Grenze. Luther weist auf die Analogie hin, welche zwischen diesen rein chemischen, partiell umkehrbaren Vorgängen und den chemischen Prozessen in der Retina besteht. So fand Garten, Graefes Archiv f. Ophthalmol. 59 (1906) 112, bei der Retina des Frosches, daß der Sehpurpur, der sich im Lichte in Sehgelb verwandelt, im Dunkeln wieder regeneriert wird, aber nicht zu seiner vollen Intensität, und daß die Abschwächung sowohl beim Sehpurpur wie beim Sehgelb mit jeder neuen Belichtung und Verdunklung zunimmt.

¹⁾ Siehe das Kapitel: Definition und Gesetze der Katalyse, S. 140.

²⁾ Luther u. Weigert, Zeitschr. f. physik. Chem. 53 (1905) 385.

*Aktivität*¹⁾ dem Umstand verdanken, daß ihre Lösungen, wie Zsigmondy²⁾ gezeigt hat, eine ausnehmend große Fähigkeit zur Absorption von ultraroten Strahlen besitzen. Es konnte dann eine Resonanzerscheinung³⁾ vorliegen, eine Sensibilisierung, vergleichbar derjenigen, welche organische fluoreszierende Substanzen ausüben, indem sie die photographische Platte, lichtempfindliche Lösungen⁴⁾ oder die menschliche Haut⁵⁾ für jene Strahlen empfindlich machen, welche sie zu absorbieren vermögen⁶⁾, und vergleichbar der eigentümlichen „*photodynamischen*“ Einwirkung, welche fluoreszierende Substanzen auf

¹⁾ Siehe z. B. Sabbatani, *Atti d. Reale Accad. Sc. Torino* 35 (1900), 8 April.

²⁾ Zsigmondy, *Zeitschr. f. physik. Chem. (Ref.)* 12 (1898) 684.

³⁾ Vgl. über die Auffassung der Sensibilisierung als Resonanzerscheinung auch Luthers zusammenfassenden Vortrag über photochemische Dynamik auf der Hauptversammlung der deutschen Bunsen-Gesellschaft; *Zeitschr. f. Elektrochem.* 14 (1908) 445, siehe ferner die Anschauungen von Stark, *Physik. Zeitschr.* 9 (1908) 889, 894, sowie Goldmann, *Ann. d. Physik* [4] 27 (1908) 449.

⁴⁾ Glos, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 37 (1901) 192, wies auf die beschleunigende Wirkung hin, welche Eosin, Tetrabromfluorescein und Tetrabromtetrachlorfluorescein auf die Umsetzung der Ederschen Lösung ($2\text{HgCl}_2 + \text{H}_2\text{NOOC-COONH}_2 = 2\text{HgCl} + 2\text{NH}_4\text{Cl} + 2\text{CO}_2$) im Lichte ausüben, und Tappeneier u. Jodlbauer, *Ber. d. chem. Ges.* 38 (1905) 2602; *Zeitschr. f. physik. Chem.* 59 (1907) 518, fanden die nämliche Verstärkung der Lichtempfindlichkeit der Ederschen Lösung bei Zusatz anderer fluoreszierender Substanzen, wie 2,7-anthracenondisulfosaures Natrium, Phenylhydrazin und Akridinchlorid, während nichtfluoreszierende Farbstoffe wirkungslos waren. Daß der Einfluß mit der Fluoreszenz zusammenhängt, dafür spricht auch, daß ein Verlust des Fluoreszenzvermögens parallel geht mit einem Verlust der beschleunigenden Wirkung, wie dies Jodlbauer (loc. cit.) bei Lösungen von oxalsaurem und weinsaurem Eisen feststellte, welche die Fluoreszenz der zugesetzten Substanzen zum Erlöschen bringen.

⁵⁾ Halbeistatter, Mitteilung über Lichtbehandlung nach Dreyer, *Münch. med. Wochenschr.* 51 (1904) 608. Gerade umgekehrt wie bei der Behandlung von Lupus usw. wird bei anderen Krankheiten (sowie gegen das „Verbrennen“ der Haut im Hochgebirge) nicht eine Sensibilisierung der Haut für bestimmte Strahlen angestrebt, sondern man sucht durch Absorption die schädlichen, chemisch wirkenden Strahlen unschädlich zu machen. Hammer, *Zentralbl. f. Optik u. Mech.* 13 (1892) 126. Die Pocken vor allem können einen milderen Verlauf nehmen, wenn man die stark brechbaren blauen und violetten (eventuell auch ultravioletten) Strahlen feinhalt, da diese die zerstörenden chemischen Prozesse in der Haut beschleunigen. Die Pockenkranken werden daher aus demselben Grund, der den Photographen veranlaßt, die exponierte Platte nur dem roten Lichte auszusetzen, wenn möglich im Dunkeln oder bei rotem Licht gehalten. (Über Lichtbehandlung siehe z. B. Ziegler, *Allgemeine Pathologie und die Spezialwerke.*)

⁶⁾ Vgl. das Kapitel: Die Theorien der Katalyse, S. 61.

medrige Organismen, Enzyme und Toxine ausüben¹⁾. Tappeiner²⁾ stellte nämlich die merkwürdige Tatsache fest, daß fluoreszierende Stoffe ihre Wirkung auf die genannten organisierten und organischen Objekte im Lichte ändern³⁾, und zwar erwiesen sich die Körper der Akridin-, Phenoxazin- und Thiazingruppe im allgemeinen besonders wirksam⁴⁾.

Wie bei der Sensibilisierung photographischer Platten hängt die photodynamische Wirksamkeit eines Stoffes mit der Fluoreszenz desselben zusammen. Man sollte daher hier wie dort eine Zunahme der Wirkung mit der Fluoreszenzhelligkeit erwarten⁵⁾. Es ist jedoch gerade das Umgekehrte der Fall, indem, so paradox es scheinen mag, die Fluoreszenz ein Phänomen hervorruft, dem sie entgegenwirkt.

Bemerkenswert ist ferner, daß das Invertin im Ruhezustand stärker durch Fluoresceine usw. geschädigt wird, als wenn es sich

¹⁾ Im Gegensatz zu Halberstatter glauben Tappeiner und Jodlbauer nicht, daß bei der photodynamischen Wirkung eine Sensibilisierung vorliegt, da die photographischen Sensibilisatoren sich als photodynamisch inaktiv erwiesen haben. Es ist jedoch bei der Auffassung der Sensibilisierung als einer Resonanzerscheinung nicht gesagt, daß das Bromsilbermolekül und die Substratmoleküle, welche bei der photodynamischen Wirksamkeit in Frage kommen, durch die nämlichen Schwingungen und auf dieselbe Weise erregt werden müssen.

²⁾ Tappeiner, Ber. d. chem. Ges. 36 (1903) 3085; Derselbe, Münch. med. Wochenschr. 51 (1904) 714; Derselbe u. Jodlbauer, Archiv f. klin. Medizin 80 (1904) 428. Eine kürzlich erschienene Arbeit von Hausmann und von Portheim, Biochem. Zeitschr. 21 (1909) 51, sei hier ebenfalls erwähnt, da sie zu dem bemerkenswerten Ergebnis geführt hat, daß methylalkoholische Auszüge der Blätter etioherter Pflanzen einen im Lichte wirksamen Sensibilisator für rote Blutkörperchen besitzen.

³⁾ Im Dunkeln vermag nur ein Teil der fluoreszierenden Substanzen die nämliche hemmende Wirkung auszuüben wie im Licht. Viele fluoreszierende Stoffe verhalten sich im Dunkeln völlig indifferent, und manche wirken sogar beschleunigend. Man kann dies Verhalten der von Luther (loc. cit.) betonten Verschiedenheit der Katalysatoren der Licht- und Dunkelreaktion an die Seite stellen.

⁴⁾ Auf das Invertin wirkt nur eine beschränkte Menge fluoreszierender Substanzen, besonders Fluoresceine (ausgenommen Fluorescein selbst). Auch erholt sich das Invertin nicht im Dunkeln. Nach Schmidt-Nielsen, Finsens medicinske Lysinstitutt (1902) Heft 10, 110, werden die letzten Reste Invertin nur schwer inaktiviert.

⁵⁾ Es sei auch darauf hingewiesen, daß nach Bancroft, Journ. physical Chem. 12 (1908) 200, 318, 417, 13 (1909) 1, 181 (bei der Wirkung der Sensibilisatoren derjenigen der Depolarisatoren in galvanischen Elementen an die Seite stellt), die Sensibilisatoren zwar lichtempfindlich sein müssen, daß aber Lichtempfindlichkeit und das Vermögen zu sensibilisieren, einander nicht parallel gehen.

in Tätigkeit befindet¹⁾, gerade so, wie dies nach O'Sullivan und Thompson²⁾ für die Schädigung des Invertins durch Temperaturerhöhung gilt. Nach Lintner³⁾, der den erheblich schützenden Einfluß konstatiert hat, welchen die Gegenwart von Stärke auf die Zerstörung der Diastase durch Temperaturerhöhung⁴⁾ ausübt, scheint hier eine allgemeine Eigenschaft der Fermente vorzuliegen, die Eigenschaft, daß ein Ferment weniger angreifbar ist, wenn ihm Gelegenheit zur Wirkung gegeben wird⁵⁾.

Damit ist die Reihe der merkwürdigen Erscheinungen auf photodynamischem Gebiete noch nicht zu Ende.

Ledoux-Lebard⁶⁾ zeigte, daß Eosinlösungen eine intensivere Giftwirkung auf Paramácien entfalten, wenn sie vor der Belichtung mit diesen Organismen versetzt werden, als wenn der Zusatz nach der Belichtung geschieht⁷⁾, und Ledoux-Lebard führt dies darauf zurück, daß eine im Licht entstehende toxische Substanz sich nur bis zu einer bestimmten Konzentration in der Lösung anhäufen kann. Sind nun von Anfang an Paramácien zugegen, so verbrauchen dieselben, indem sie vergiftet werden, die toxische Substanz, so daß sich diese beständig neu unter dem Einfluß des Lichtes zu bilden vermag. Werden dagegen die Paramácien erst nach der Belichtung zugesetzt, so steht ihnen nur die durch die Konzentrationsgrenze bedingte, beschränkte Giftmenge zur Verfügung⁸⁾. Ledoux-Lebard kon-

¹⁾ Mit der photodynamischen Schädigung der Invertase und dem Einfluß der Temperatur auf diesen Vorgang beschäftigt sich auch eine Untersuchung von Hannes und Jodlbaur, *Biochem. Zeitschr.* 21 (1900) 110.

²⁾ O'Sullivan u. Thompson, *Journ. Chem. Soc. London* 57 (1890) 835, zeigten, daß man eine Invertinlösung ohne Zerstörung ihrer invertierenden Fähigkeit um 25° C. höher erhitzen kann, wenn Rohrzucker zugegen ist, als wenn dieses Substrat fehlt.

³⁾ Lintner, *Journ. f. prakt. Chem.* [N. F.] 36 (1887) 481.

⁴⁾ Bei Gegenwart von Stärke ist die Abschwächung des Fermentativvermögens durch Erwärmen der wäßrigen Fermentlösung nur halb so groß als ohne den Stärkezusatz.

⁵⁾ Man konnte hierin eine Stütze für die Annahme erblicken, daß das Ferment mit dem Substrat eine intermediäre Verbindung bildet, welche eine größere Widerstandsfähigkeit besitzt. Diese Folgerung ist auch von O'Sullivan und Thompson gezogen worden, und zwar nehmen diese Forscher eine Bindung des Invertins an den Invertzucker an.

⁶⁾ Ledoux-Lebard, *Ann. de l'inst. Pasteur* 16 (1902) 587.

⁷⁾ Vgl. die Verhältnisse bei der Blausäurevergiftung der Biedigschen Platinlösungen. Ueber die Wirkung der Gifte auf anorganische Fermente siehe auch Harry, *Chem. News* 88 (1908) 184.

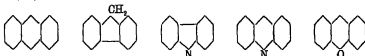
⁸⁾ Da sich die Paramácien in die toxische Substanz teilen, so vermag bei

statierte ferner, daß die Eosinlösungen im Dunkeln¹⁾ und beim Eindampfen und Wiederlösen ihre Giftigkeit einbüßen, sowie, daß die Wirksamkeit im Licht an die Gegenwart von Sauerstoff gebunden ist²⁾.

Gestützt auf diesen letzteren Befund hat Straub³⁾ die sehr plausible Annahme gemacht, daß die Giftwirkung auf der Bildung eines Eosinperoxyds im Licht beruht. Auch bei anderen fluoreszierenden Substanzen können solche Peroxyde in Betracht kommen, und es würde dann, zugleich mit der physikalischen Theorie der Sensibilisierung, der chemische Faktor zu berücksichtigen sein, wonach bei der photodynamischen Wirkung eine Sauerstoffübertragung im Spiele wäre.

den nach der Belichtung zugegebenen eine große Menge Paramacien die Vergiftung zu verhindern

¹⁾ Das Chinin jedoch muß seine Giftwirkung auf die Malaria plasmodien im Dunkeln, d. h. im Organismus ausüben, obgleich auch hier eine Beziehung zur Fluoreszenz zu bestehen scheint, denn von den beiden Chininsulfaten besitzt nur das fluoreszierende Salz eine physiologische Wirksamkeit. Möglicherweise reicht bisweilen das Vorhandensein von Atomgruppierungen, die die Fluoreszenz bedingen, hin zum Zustandekommen eines physiologischen Einflusses. [Solche zur Fluoreszenz disponierende Gruppierungen scheinen besonders orthoständige Bindungen zwischen Benzolkernen zu sein, wobei die Bindung eine direkte oder eine durch C, N, O oder S vermittelte sein kann:



Eine Zusammenstellung einer großen Zahl nach diesem Typus gebauter fluoreszierender Substanzen zur Stütze dieser Vorstellung vgl. Woker, Journ. physical Chem. 10 (1906) 370.] Man könnte aber auch an die Radioaktivität des zerfallenden Wasserstoffperoxyds und anderer Peroxyde denken. Tatsächlich ist es auch Schluederberg, Journ. physical Chem. 12 (1908) 574, gelungen, das Chininsulfat durch Natriumperoxyd zur Lumineszenz zu bringen. Die Bedingungen zu einer Fluoreszenzerregung im Organismus könnten also sehr wohl gegeben sein, wenn man sich vielleicht auch in Erinnerung an die „überwundene Blondlotstrahlung“ vor der Annahme einer Radioaktivität innerhalb desselben scheut (Möglicherweise ist aber auch jene Blondlotstrahlung nicht so ganz hoffnungslos, wenn man sie mit der Tatsache des Wasserstoffperoxydstrahlens in Zusammenhang bringt. Da Peroxyde in jeder Zelle vorhanden sind, so muß eine physiologische Strahlung, die mit deren Zerfall Hand in Hand geht, sogar erwartet werden.) Vgl. über die H_2O_2 -Strahlung in diesem Kapitel weiter unten S. 393, 417, 418.

²⁾ Siehe die Resultate von Tappeiner und Jodlbauer (loc. cit. S. 888, Fußnote 4, S. 889, Fußnote 2, und über die sensibilisierende Wirkung fluoreszierender Substanzen. Leipzig 1907, S. 116).

³⁾ Straub, Munch. med. Wochenschr. 51 (1904) 1098; Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmacol. 51 (1904) 883

Jedenfalls scheint mit manchen Sensibilisatoren bei der Belichtung eine Veränderung vor sich zu gehen¹⁾, die sich darin kundgibt, daß sie, wie es die Fluoresceinlösungen tun, während der Fluoreszenz ihre Absorptionsfähigkeit ändern²⁾.

Auch Absorptionen im ultraroten Spektralteil könnten in derselben Weise zur Peroxydbildung disponieren³⁾. Damit würde die im vorigen als möglich hingestellte Auffassung, daß die katalytische Wirkung von Ferrosalzen eine Sensibilisierung sein könnte, verknüpft mit der im Kapitel: „Den katalytischen verwandte Erscheinungen“ (S. 230) geäußerten Ansicht, daß einer intermediären Peroxydbildung⁴⁾ die Wirksamkeit zuzuschreiben sei, und das nämliche würde gelten für alle Substanzen, welche im sichtbaren, ultraroten oder ultravioletten⁵⁾ Spektralteil absorbieren, vorausgesetzt, daß deren Konstitution die Annahme einer Peroxydbildung zuläßt. Daß Ferrosalze als Sensibilisatoren zu fungieren vermögen, zeigt direkt die Beobachtung von

¹⁾ Schluederberg (loc. cit. vorige Seite, Fußnote 1) weist auch darauf hin, daß durch Reduktion eines Sensibilisators (z. B. Eosin) und nachherigem Stehenlassen im Licht eine stärker fluoreszierende Substanz erhalten wird.

²⁾ Siehe Nichols u. Meitt, *Phys. Review* 19 (1904) 396, Burke, *Phil. Trans.* 191 (1898) 87; Oarmichel, *Compt. rend.* 140 (1905) 139.

³⁾ Daß auch noch weit im Infrarot liegende Strahlen chemische Wirkungen auszuüben vermögen, zeigte Rigollet, *Compt. rend.* 121 (1895) 164, durch Exposition einer Schwefelsilberplatte, und zwar handelt es sich nicht allein um eine chemische Wirkung.

⁴⁾ Mit einer Peroxydbildung des katalysierenden Ferrosalzes kann auch die Beobachtung von Schönbein, *Journ. f. prakt. Chem.* 56 (1852) 343, zusammenhängen, daß sich beim Schütteln von Eisenfeile mit Ferrosulfat oder -chlorid viel rascher Eisenoxyd abscheidet, als beim Schütteln mit reinem Wasser.

⁵⁾ Schall, *Journ. f. prakt. Chem.* [N. F.] 77 (1908) 263, zeigte, daß sich aus Paraphenyldiammonitrat im ultravioletten Licht eine gefärbte Substanz bildet, welche Reaktion als eine intramolekulare Oxydation aufzufassen ist. Es liegt eine Aktivierung des Sauerstoffs der Salpetersäure vor. Anlässlich dieser Art von Aktivierung sei auch einer Arbeit von Dingler „*Ueber eine Selbstentzündung bei Bereitung der Salpetersäure beobachtet*“, aus dem Jahre 1815 gedacht. Dingler, der schon vorher in Tromsdorffs *Journ. d. Pharm.* über eine Salbstentzündung, und zwar von „*schweflichter Naphtha mit frisch gebranntem Kalk*“ berichtet hat, beobachtete, daß sich Stopfen von Kalk und Leinöl, sowie gewöhnliche Korkstopfen jedesmal entzündeten, wenn ganz reine Schwefelsäure auf den Salpeter gegossen wurde. Die Korken wurden dabei aus dem Hals der Retorte geschleudert. Dingler, *Schweiggeres Beitr. z. Chem. u. Phys.* 15 (1815) 485, 17 (1816) 427, zeigte, daß es sich dabei nicht um einen einfachen temperaturerhöhenden Einfluß handelt, da sich nur Kohlenstoff und kohlenhaltige Substanz entzündete, nicht aber Schwefel.

Roeser¹⁾, daß Eisenchlorid sich nur dann im Licht zersetzt, wenn das Chlorid Eisenchlorür enthält.

Ganz ähnliche Verhältnisse wie bei den Ferrosalzen scheinen bei den Uransalzen vorzuliegen, deren Wirkung auf Bernsteinsäure und deren höhere Homologe, sowie auf Äpfel-, Isobutter-, Propion- und Essigsäure Fay²⁾ studiert hat³⁾, während von Neuberg⁴⁾ außer der Wirkung auf Säuren noch diejenige auf deren Aminderivate, auf mehrwertige Alkohole und Zucker untersucht worden ist. Neuberg weist darauf hin, daß sich hierbei unter dem Einfluß des Lichtes besonders die reaktionsfähigen Aldehyde und Ketoverbindungen bilden, welche Tendenz des Lichtes bei den synthetischen Reaktionen im pflanzlichen Organismus von Bedeutung ist.

Auch Kistiakowsky⁵⁾ ist bei seinen Versuchen über die Lichtempfindlichkeit des Wasserstoffperoxyds⁶⁾ in wäßriger Lösung beim Zusatz von Blutlaugensalz⁷⁾ zu der Ansicht gelangt, daß die sensibilisierende Wirkung des Blutlaugensalzes auf der Bildung eines Katalysators des Wasserstoffperoxyds beruht. Gerade unter den Wasser-

¹⁾ Roeser, Journ. Pharm. Chim. [6] 2, 250; siehe auch über die Zersetzung des Eisenchlorids und einiger organischer Eisenoxysalze im Licht: Eder, Monatsh. f. Chem. 1 (1880) 755.

²⁾ Fay, Amer. Chem. Journ. 18 (1896) 269.

³⁾ Essigsäure zerfällt in Äthan und Kohlensäure; siehe darüber feiner Bacon Raymond Foß, Philippine Journ. of Sc 2 (1907) 123.

⁴⁾ Neuberg, Biochem. Zeitschr. 13 (1908) 305.

⁵⁾ Kistiakowsky, Zeitschr. f. physik. Chem. 35 (1900) 431.

⁶⁾ Eine Lichtempfindlichkeit des Wasserstoffperoxyds hat ferner d'Arcy, Phil. Mag. [6] 3 (1902) 42, konstatiert, wie auch Downes u. Blunt, Nat. 20 (1879) 521, welche nach 10 Monaten eine völlige Zersetzung 8%iger Wasserstoffperoxydlösungen in belichteten Flaschen beobachten konnten, während sich die namlichen Lösungen im Dunkeln unverändert gehalten hatten. Auch hat sich die von Allain, Journ. Pharm. Chim. [6] 24 (1906) 182, gegebene Vorschrift, das Wasserstoffperoxyd durch gelbe Gläser (und Zusatz von 1%igem Kochsalz) vor Zersetzung zu schützen, trefflich bewährt. Man kann sich jedoch der Ansicht nicht verschließen, daß bei dieser Zersetzung des Wasserstoffperoxyds im Licht Verunreinigungen im Spiele sind, welche als Katalysatoren fungieren. Denn bei vollständig reinen Wasserstoffperoxydlösungen konnten Biedig und Müller v. Berneck (loc. cit.) eine Lichtempfindlichkeit nicht nachweisen. Vielleicht ließe sich das Fehlen der Lichtempfindlichkeit als Kriterium der Reinheit einer Wasserstoffperoxydlösung verwenden, obschon bei der Natur des Wasserstoffperoxyds die Zuverlässigkeit einer solchen Methode, auch bei Anwendung aller Vorsichtsmaßregeln, immer fraglich erscheint.

⁷⁾ Auch umgekehrt wirkt Wasserstoffperoxyd beschleunigend auf die Zersetzung von Ferro- und Ferricyanhamulösungen. Vgl. Birckenbach, Die chemische Analyse 1909, Bd. VII, S. 87 ff., 116.

stoffperoxydkatalysatoren kommt aber den Peroxyden eine hervorragende Bedeutung zu¹⁾

So verbreitet jedoch die Mitwirkung von Peroxyden, im Sinne der Anschauungen von Straub, bei photodynamischen Reaktionen und anderen Vorgängen von Sensibilisierung sein mag, so ist es doch kaum wahrscheinlich, daß sich alle hierhergehörigen Erscheinungen mit einer solchen Peroxydbildung in Verbindung bringen lassen

So läßt sich der von Tappeiner und Jodlbauer²⁾ gefundene stark hemmende Einfluß³⁾, den Sauerstoffgegenwart auf die photochemische Umsetzung in der Ederschen Lösung⁴⁾ sowie auf Ferrioxalat ausübt, mit einer Peroxydbildung schwerlich zusammenreimen.

Ebenso handelt es sich bei der sensibilisierenden Wirkung, welche nach Weigert⁵⁾ das Chlor auf die Zersetzung des Ozons im Lichte ausübt⁶⁾, nicht um das Eingreifen eines Peroxyds. Weigert nimmt vielmehr an, daß das Licht das Chlor ionisiere⁷⁾, und daß die gebildeten Ionen die an und für sich nur sehr langsam verlaufende Reaktion beschleunigen⁸⁾.

¹⁾ Der Katalysator könnte jedoch auch Ferrihydroxyd sein, da Matuschek, Chem.-Ztg. 25 (1901) 411, 522, 565, 601, diese Verbindung als Zersetzungsprodukt von wässrigen Blutlaugensalzlösungen feststellte.

²⁾ Tappeiner u. Jodlbauer, Ber. d. chem. Ges. 38 (1905) 2602; Zeitschrift f. physik. Chem. 59 (1907) 518

³⁾ Bei Sauerstoffgegenwart ist die Lichtwirkung 75mal schwächer als bei Sauerstoffabwesenheit

⁴⁾ 2 Volumen 4%ige Lösung von Ammoniumoxalat und 1 Volumen 5%ige Lösung von Sublimat.

⁵⁾ Weigert, Zeitschr. f. Elektrochem. 14 (1908) 591.

⁶⁾ Vielleicht vermag das Chlor, welches aus reiner Salzsäure unter dem Einfluß aller Lichtstrahlen entsteht, seine eigene Bildung autokatalytisch zu beschleunigen, indem es wie bei der Ozonersetzung als Sensibilisator fungiert [siehe L'Hôte, Zeitschr. f. anal. Chem. 24 (1885) 237].

⁷⁾ Siehe auch Budde, Ueber die Einwirkung des Lichtes auf freies Chlor, Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 7 (1878) 385.

⁸⁾ Erinnet sei hier auch an die im folgenden noch zu besprechende Erhöhung der Aktivität des Chlors durch Bestrahlung und im Ozonisator. Schluederberg, Journ. physical Chem. 12 (1908) 574, sieht die Wirkung der Bestrahlung ebenfalls darin, daß das Chlor dabei gleichsam ionisiert werde, indem er annimmt, daß das Gas in einen positiven und einen negativen Teil zerlegt werde. Auch betont er die Verschiedenheit des bestrahlten und des elektrolytisch entwickelten Chlors. Durch letzteres wird die Essigsäure z. B. nur schlecht chloriert. Diese Anschauungen über Gasionisation unter dem Einfluß des Lichtes lassen sich bis in das zweite Dezennium des vorigen Jahrhunderts zurückverfolgen, als Grotthus, Gilberts Journ. [N. F.] 1 (1819) 50, seine physikalisch-chemischen Abhand-

Eine Peroxydbildung kommt auch von vornherein nicht in Frage bei einer Reihe von scheinbaren negativen Katalysen¹⁾.

Es können nämlich an und für sich durch Licht beschleunigte Reaktionen dadurch verzögert werden, daß sich Substanzen in der fraglichen Lösung befinden, welche imstande sind, die chemisch wirkenden Strahlen zu absorbieren. Es ist dies das Gegenstück zu den bisher betrachteten fluoreszierenden Stoffen, welche eine potenzierte Wirkung bedingen für jenes Strahlengebiet, welches ihre Absorptionsbanden bezeichnen.

Hierher gehört die von Pinnow²⁾ beobachtete Verlangsamung der Zersetzung des Jodwasserstoffs im Licht, wenn letzteres der filternden Wirkung einer Chininsulfatlösung unterliegt. Denn gerade die Fluoreszenz erregenden Strahlen des Chininsulfats sind es, welche oxydationsbeschleunigend wirken.

Eine ebensolche „photodynamische Hemmungswirkung“ üben Lösungen von Chininsulfat nach v. Sachs³⁾ auch aus bei der Entwicklung pflanzlicher Organismen. Denselben mangelt die Fähigkeit zur Blütenbildung, welche nach v. Sachs an das Vorhandensein ultravioletter Strahlen gebunden ist.

Auf analoge Verhältnisse stieß Plotnikow⁴⁾ bei der Untersuchung der photochemischen Oxydation von Jodwasserstoff durch

lungen veröffentlichte Grotthuss stellte sich vor, daß das Licht die Verbindungen zersetze und die Bestandteile zwingt, „neue Verbindungen mit seinen eigenen imponderablen Elementen einzugehen, nämlich mit den beiden elektrischen Materien $+E$ und $-E$ “

¹⁾ Als echter negativer Katalysator fungiert das Licht bei fermentativen Reaktionen durch eine Schädigung des Fermentes. Dabei erfahren manche Substanzen, so z. B. Lösungen von Chlorammonium und Tannin, eine raschere Zersetzung durch Pilzvegetationen im Dunkeln als im Licht [Leeds, Journ. Amer. Chem. Soc. 2 (1880) 246, Zeitschr. f. anal. Chem. 18 (1879) 463]. Solche, einer Zerstörung durch Pilze, Bakterien usw. unterliegenden Körper sind es wohl fast ausschließlich, denen jene, auch von Blunt, The Analyst 5, 79, hervorgehobene raschere Veränderung im Dunkeln zukommt. Als Begünstigung der Entwicklung geformter Fermente durch das Licht kann man dagegen die Verwehrung des „Algenschleims“ im belichteten Wasser betrachten Schottler, Wissenssch. Stat. für Brienerl. Weihenstephan, München [Der bayrische Bierbrauer 11 (1880) 306; siehe dort auch andere Literatur], hat auf die Bedeutung dieses Umstandes für die Bestimmung der organischen Substanz in Wasser hingewiesen. Wird das zur Untersuchung vorliegende Wasser nicht sofort in Arbeit genommen, so fallen die Resultate zu hoch aus.

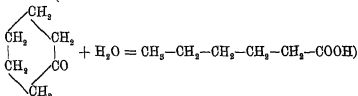
²⁾ Pinnow, Ber. d. chem. Ges. 34 (1901) 2528

³⁾ v. Sachs, Arbeiten a. d. bot. Inst. Würzburg 3 (1887) 872.

⁴⁾ Plotnikow, Zeitschr. f. physik. Chem. 58 (1907) 214.

Sauerstoff. Wie schon im letzten Kapitel (S. 362) erwähnt, wird diese Reaktion durch Uranin, Urannitrat, Eosin und Stärke verzögert, und das Kupfersulfat, welches im Dunkeln sogar als positiver Katalysator der Reaktion fungiert, wird zum Verzögerer, wenn die Oxydation im Licht erfolgt. Denn die blauen Strahlen, welche allein für die Beschleunigung dieser Oxydation im Licht verantwortlich zu machen sind, werden vom Kupfersulfat absorbiert.

In derselben Weise ist die Verzögerung zu deuten, welche Ciamician und Silber¹⁾ bei der hydrolytischen Aufspaltung zyklischer Ketone (wie:



zu Fettsäuren in Gegenwart von Chlorophyll beobachtet haben.

Endlich beruht auch die Verzögerung der Dianthrazenbildung durch Jod, wie Luther und Weigert²⁾ annehmen, auf der absorbierenden Fähigkeit des Jods. Dagegen spielt die Absorption, wie Bodenstein³⁾ gefunden hat, keine Rolle bei der von ihm früher⁴⁾ untersuchten Zersetzung des Jodwasserstoffs, so daß also die Absorption nicht für die ungleiche Reaktionsordnung dieser Zersetzung im Licht und Dunkel⁵⁾ verantwortlich gemacht werden kann⁶⁾.

Die hier angeführten Beispiele zeigen, daß die gleiche Ursache, die Absorption bestimmter Strahlen es also ist, welche zwei genau entgegengesetzte Wirkungen bedingen kann⁷⁾. Ist das Resonanzphänomen bei einem fluoreszierenden Stoff kräftig ausgeprägt und sind

¹⁾ Ciamician u Silber, Ber d. chem. Ges 41 (1908) 1061, 1928.

²⁾ Luther u Weigert, Zeitschi. f. physik. Chem. 53 (1905) 885.

³⁾ Bodenstein, Ebenda 61 (1908) 447

⁴⁾ Loc. cit im Kapitel: Definition und Gesetze der Katalyse, S 176, Fußnote 1.

⁵⁾ Ebenda S. 176, Fußnote 1

⁶⁾ Gros hat nämlich darauf hingewiesen, daß die niedrige Reaktionsordnung, welche die photochemischen Reaktionen charakterisiert, durch die optische Absorption des Reaktionsgemisches bedingt sein könnte.

⁷⁾ Hiermit ist wohl die vorhin erwähnte Tatsache in Zusammenhang zu bringen, daß Fluoreszenzfähigkeit und Sensibilisierungsfähigkeit zwar zusammenhängen, daß aber einer Zunahme der einen eine Abnahme der anderen entspricht

die Moleküle des Substrates in einem geeigneten Zustand, so vermögen die Stöße der schwingenden Atomgruppen chemische Veränderungen zu begünstigen¹⁾, während umgekehrt eine bestehende chemische Reaktion (Oxydation oder Reduktion), wie Schluederberg (loc. cit.) gezeigt hat, Fluoreszenz erregend oder Fluoreszenz verändernd zu wirken vermag²⁾. Ist dagegen die eine oder andere Bedingung nicht erfüllt,

¹⁾ Diese Art, chemische Veränderungen zu begünstigen, würde den Umwandlungen durch Erschütterung an die Seite zu stellen sein, wie sie Thomsen, Journ. Chem. Soc. 54 (1889) 220, beim Schwefelkohlenstoff feststellte, wenn in dessen Gegenwart Knallquecksilber zur Explosion gebracht wurde. Ähnlich verhält sich nach Spring auch das Wasserstoffperoxyd gegenüber starken Erschütterungen, weshalb dasselbe als Flüssigkeit den Eisenbahntransport nicht verliert. Schütteln in Gegenwart von Sand oder anderen festen Körpern wirkt ebenfalls lebhaft zersetzend auf Wasserstoffperoxyd (Treadwell, Quantitative Analyse, S. 582). Daß auch einfaches Schütteln auf Reaktionsgeschwindigkeiten von Einfluß ist, wenn endlich im allgemeinen aus anderen Gründen, zeigte z. B. Politzin, Bei d. chem. Ges. 16 (1888) 305. Markownikoff, Ann. Chem. 289 (1896) 254, bediente sich zur Beschleunigung chemischer Reaktionen eines rotierenden Mischungsapparates, bei welchem die Rotationen durch ein Schwungrad vermittelt werden. Längst bekannt ist der Einfluß, den Erschütterungen auf Kristallisations- und Sedimentationsvorgänge ausüben (siehe auch Billitzer, Zeitschrift f. physik. Chem. 45 (1908) 307). Eine Beschleunigung der Sedimentation ist wohl auch die Ursache dafür, daß Bakterien durch starke Erschütterungen getötet werden, wie dies Horvath, Pflügers Archiv 17 (1878) 125, gezeigt hat. Einen praktischen Apparat zur Beschleunigung der Ausfällung von Niederschlägen hat Textor, Journ. of anal. and applied Chem. 7, 279, benutzt, indem er sich zur Bewegung der Flüssigkeiten eines Wasserstrahlgebildes bediente, aus dem er Luft durch Kapillarröhren einleitete. Spenell kam der Apparat zur Anwendung bei Phosphorbestimmungen in Stahl und Roheisen zur Ausfällung des phosphormolybdänsauren Ammons. Die Phosphorsäure brauchte so höchstens 7 Minuten zu ihrer völligen Ausfällung. Bei der Fällung der Phosphorsäure als phosphorsaure Ammonmagnesia hat Yardley, New Remedies 9, 333, gleichfalls zur Beschleunigung der Niederschlagsbildung die Flüssigkeit vermittle eines hindurchgeleiteten Gasstroms in Bewegung gesetzt. $\frac{1}{2}$ Stunde war so zur völligen Ausfällung erforderlich. Die Ursache dafür, daß das Schütteln, ebenso wie das Reiben des Gefäßwands die Niederschlagsbildung beschleunigt, wird in dem Transport schon vorhandener Teilchen des festen Salzes gesucht, oder aber in der Wirkung scharfkantiger Gegenstände (Rothmund, Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung, S. 10, in Bredig's Handbuch d. physik. Chem.). Für die letztere Annahme könnte geltend gemacht werden, daß sich nach Watson, Chem. News 61 (1865) 207, an den mit dem Glasstab gereinigten Stellen erst dann der Niederschlag ansetzt, wenn derselbe aus der amorphen in die kristallinische Form übergegangen ist.

²⁾ Wie sich unter dem Einfluß von Strahlen, welche eine Substanz absorbiert, ein Peroxyd bilden kann, das katalytische Beschleunigungen bedingt, so scheint es, daß umgekehrt der Zerfall eines solchen Peroxyds mit einer Emission von Strahlen einhergeht, welche Fluoreszenz bzw. Lumineszenz zu erzeugen ver-

so kann der Einfluß des fluoreszierenden Körpers ein verzögernder sein, wenn reaktionsbeschleunigende Strahlen durch den absorbierenden Stoff weggefangen werden ¹⁾

Endlich sind auch Autosensibilisierungen möglich, indem die Fluoreszenz eines Stoffes selbst die Veranlassung zu einer chemischen Reaktion desselben wird, oder mit anderen Worten, ein Teil der Moleküle einer Substanz veranlaßt durch seine Fluoreszenz die Umsetzung der anderen, in ähnlicher Weise wie bei den γ -Oxysäuren die Wasserstoffionen eines Teils der Moleküle die Laktombildung der übrigen autokatalytisch zu beschleunigen vermögen.

Die Umwandlung des Anthrazens in Dianthrazen ²⁾, sowie die analoge Umwandlung des Akridins ³⁾, des Anthranols ⁴⁾ und des β -Methylanthrazens ⁵⁾ können als solche *autosensibilisierte Vorgänge* angesehen werden, vorausgesetzt, daß die Ansicht der amerikanischen Autoren richtig ist, daß die Umwandlung an die Lichtabsorption der fluoreszierenden Lösungen der betreffenden Körper gebunden ist ⁶⁾.

Speziell für das Anthrazen ⁷⁾ haben Luther und Weigert ⁸⁾ die

mögen, wie dies, wie schon erwähnt, Schluederberg bei der Lumineszenzerregung des Chininsulfats durch festes Natriumperoxyd gezeigt hat. Lumineszenz beobachtete derselbe Autor ferner bei der Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure mit Wechselstrom an beiden Bleielektroden. In nächster Beziehung zu der erwähnten Bildung und Zersetzung von Peroxyden unter Absorption bzw. Emission von Strahlen steht offenbar die Bildung des Wasserstoffperoxyds bei ultravioletter Beleuchtung und dessen Zerfall unter Aussendung einer Strahlung, worüber an anderer Stelle in diesem Kapitel berichtet ist. Das Ozon vermag ebenfalls nach Hattley, Journ. Chem. Soc. 220, 111, Sonnenstrahlen zu absorbieren, und auch die Fähigkeit zur Emission von Strahlen soll ihm zukommen (vgl. a. a. O.).

¹⁾ Bezüglich der positiven Wirksamkeit der Sensibilisatoren sei noch darauf hingewiesen, daß es sich dabei wohl immer um eine einfache Verstärkung der Lichtwirkung handelt, was auch daraus hervorgeht, daß sich durch stärker chemisch wirksame Strahlen Vorgänge in derselben Weise beschleunigen lassen, wie durch weniger chemisch wirksame Strahlen in Gegenwart von Sensibilisatoren. So lenzt ultraviolette Beleuchtung bei der Zersetzung des Ozons dasselbe wie Licht des sichtbaren Spektrums unter Mithilfe von Chlor als Sensibilisator (siehe auch im folgenden).

²⁾ Orndorff u. Cameron, Amer. Chem. Journ. 17 (1895) 458.

³⁾ Ebenda.

⁴⁾ Orndorff u. Bliss, Amer. Chem. Journ. 18 (1896) 458.

⁵⁾ Orndorff u. Megraw, Ebenda 22 (1899) 152.

⁶⁾ Siehe auch Luther u. Weigert, Zeitschr. f. physik. Chem. 53 (1905) 385.

⁷⁾ Siehe über die Polymerisation des Anthrazens zu Dianthrazen ferner: Luther, Zeitschr. f. Elektrochem. 14 (1908) 445; Byk, Verhandl. d. deutschen phys. Ges. 10 (1908) 67, Zeitschr. f. physik. Chem. 62 (1908) 454, 67 (1909) 64; Weigert, Ebenda 63 (1908) 458; Trautz, Zeitschr. f. wiss. Photogr. 6 (1908) 169, 271, 331.

weit größere chemische Reaktionsfähigkeit des bestrahlten gegenüber dem unbestrahlten Anthrazen betont. Diese Forscher fassen die Umwandlung des Anthrazens in Dianthrazen als eine umkehrbare photochemische Reaktion auf, indem das im Licht unter Absorption gebildete Dianthrazen im Dunkeln unter Lichtemission wiederum Anthrazen ohne Rest zurückbildet:



Den besprochenen Erscheinungen, bei welchen die chemische Wirksamkeit des Lichtes einen mehr spezifischen Charakter zu tragen scheint¹⁾, indem gleichsam eine Abstimmung auf Strahlen bestimmter Wellenlänge²⁾ vorliegt, möge noch kurz einiges über die Lichtwirkung im allgemeinen folgen.

¹⁾ Luther u Weigert, Sitzungsber. d. preuß. Akad. d. Wiss. 1904, 828; Zeitschr. f. physik. Chem. 51 (1905) 297.

²⁾ Die Spezifität für bestimmte Strahlen kann deswegen nur als eine schematische betrachtet werden, weil die Resonanz resp die dadurch bedingte mechanische Wirkung das Wesentliche ist. Das Resonanzgebiet kann aber durch Veränderung des Sensibilisators in das Bereich der verschiedensten Strahlen verlegt werden, ohne daß dadurch zugleich notwendigerweise der chemische Einfluß eine Veränderung erfährt. Man gewinnt den Eindruck, daß die photochemischen Prozesse, die meißtlich nur bei Gegenwart absorbierender Substanzen verlaufen, sich von den übrigen nicht durch eine wirkliche Spezifität unterscheiden, sondern nur durch eine geringere Lichtempfindlichkeit, die erst infolge der durch Resonanz gesteigerten Lichtwirkung irgendwelcher Strahlen zum Vorschein kommt. Für diese Annahme sprechen besonders auch die Untersuchungen über die Lichtempfindlichkeit des Wasserstoffperoxyds (loc. cit.).

³⁾ Wie bei dem Braunschen System der abgestimmten Funkentelegraphie der Draht der Empfängerstation nur dann in kräftige Mitschwingung gerät, wenn seine Eigenschwingungsperiode übereinstimmt mit derjenigen des Senderdrahtes, so würden die schwingenden Atomgruppen fluoreszierender Substanzen nur durch Schwingungen von der nämlichen Periode, die sie selbst besitzen, zu kräftiger Mitschwingung erregt. Während einerseits hiermit die Absorption der gleichperiodischen Erregeschwingungen verknüpft ist, läßt sich andererseits rein mechanisch durch die heftige Resonanzbewegung jene Verstärkung der chemischen Wirkung in bestimmten an und für sich wenig aktiven Spektralgebieten erklären, wie sie bei lichtempfindlichen Substraten, wie Bromalbeigelatine, als „Sensibilisierung“ bekannt ist. Wie die Lockerung des Bromalbeimoleküls durch die Resonanzwirkung einer absorbierenden Substanz für die absorbierten Strahlen gesteigert wird (siehe Edler im folgenden), so ist es sehr wohl denkbar, daß auch andere chemische Reaktionen, wie z. B. eine Sauerstoffaufnahme der in Mitleidenchaft gezogenen Substanz, in derselben Weise hervorgerufen werden können. Wie Chastaing, Ann. Chim. Phys. [5] 11 (1877) 145, hervorhebt, wird immer ein Teil des Fluoreszenzlichtes zur Leistung chemischer Arbeit verbraucht, wie

Diese Wirkung kommt den Strahlen des sichtbaren sowohl als des ultravioletten Spektralteils zu, obgleich große Unterschiede zwischen

dies auch durch die Versuche von Pinnow, Ber. d. chem. Ges. 34 (1901) 2528, bewiesen worden ist, welcher fand, daß die Fluoreszenzhelligkeit von Fluorescein, Akridin und Chinubisulfatlösungen durch einen Zusatz leicht zersetzlicher Körper geschwächt wird, und daß somit die Schwächung des Fluoreszenzlichtes ein Reagens ist auf die Lichtempfindlichkeit eines Stoffes. Umgekehrt wird die Fluoreszenzhelligkeit verstärkt, wenn Substanzen zugesetzt werden, welche die photochemische Zersetzung verhindern, wie dies durch einen Schwefelsäurezusatz bei der photochemischen Zersetzung des Jodwasserstoffs geschieht (vgl. Spezieller Teil, das Kapitel: Katalyse durch Licht). Auch Vogel, Ber. d. chem. Ges. 10 (1877) 1634, betont, daß bei Farbstoffen die absorbierten Strahlen es sind, denen die chemische Arbeit, die Bleichung des Farbstoffs zuzuschreiben ist. Einzig bei der Jodwasserstoffoxydation (Plotnikow) findet auch ohne merkliche Lichtabsorption eine starke photochemische Aktivierung statt. Nebenbei bemerkt, bestreitet Vogel die Gültigkeit der Ansicht von Chastaign, daß blaue und violette Strahlen reduzierend, rote Strahlen dagegen oxydierend wirken, daß also blaues Licht die der Dunkelheit entsprechende Oxydation verlangsamt, während rotes Licht dieselbe beschleunigt. Vgl. ferner hieüber Abney, Phot. Mitteil. 29 (1892) 212, Proc. Royal Soc. 27 (1878) 291, 451, der die photographische Wirkung aller Strahlen als eine Reduktion auffaßt, jedoch bemerkt, daß die erzeugten Produkte wieder oxydabel sind, und zwar durch verschiedene Strahlen in sehr verschiedenem Grade. Erwähnt sei des weiteren die Ansicht von Gibson, Zeitschr. f. physik. Chem. 23 (1897) 849; Proc. Royal Soc. Ednburg 22 (1898) 38, welcher der Einwirkung des Lichtes die Tendenz zuschreibt, die Stoffe in der Weise zu verändern, daß die entstehenden Produkte bessere Leiter der Elektrizität sind als die Ausgangsmaterialien. Wenn eine solche Tendenz der Lichtwirkung besteht, so liegt eine Beziehung zu den von Arrhenius, Cunningham, Rosenthal, Michels, Regener und Meritt festgestellten Leitfähigkeitsänderungen im Lichte auf der Hand. Vielleicht besteht auch ein Zusammenhang mit dem Einfluß, welchen Licht auf Akkumulatoren [Tommasi, Zeitschr. f. Elektrochem. 11 (1905) 115; Zentralbl. f. Akkumulatorentechnik 5 (1904) 25; Electr. Electr. 38 (1904) 241; Rosset, Zentralbl. f. Akkumulatorentechnik 5 (1904) 85; Electr. Electr. 39 (1904) 451] ausübt, und auf die Erzeugung galvanischer Elemente durch Licht; vgl. die Arbeit von Ferguson, Ueber aktinische Einflüsse auf die elektrochemische Tätigkeit, Journ. physical Chem. 13 (1909) 268. Wildermann, Zeitschr. f. physik. Chem. 52 (1905) 209; Meyer-Wildermann, Ebenda 60 (1907) 70, zeigte nämlich im Anschluß an Versuche von Becquerel, Minchin, Zeitschr. f. Elektrochem. 7 (1901) 672, Bose, daß eine galvanische Kette entsteht, wenn man von zwei in eine Flüssigkeit tauchenden (und metallisch verbundenen) Metallplatten die eine belichtet, da das chemische Potential und der elektrolytische Lösungsdruck der Elektrode im Lichte größer werden. Ein ferhges, ganz reines Daniel-Element ist unempfindlich gegen Licht, wie Pellat, Compt. rend. 88 (1879) 227, gefunden hat, während ein gestandenes Daniel-Element lichtempfindlich ist, wie dies auch aus den Versuchen von Hankel, Kgl. sächs. Ber. 27 (1875) 299; Ann. d. Physik [3] 1 (1877) 421, hervorgeht. Vgl. ferner die neuerdings von Bancroft, Journ. physical Chem. 12 (1908) 200, 818 (dasselbst auch Literatur), vertretene Ansicht,

der Wirksamkeit der stärker brechbaren und der weniger brechbaren Strahlen bestehen, wie dies schon von Scheele erkannt¹⁾ und von Gelehrten wie H. Davy, Sennebier, Ritter, Wollaston und Böckmann um die Wende des vorigen Jahrhunderts²⁾ mit Eifer verfolgt worden ist³⁾.

daß die photochemischen Vorgänge als elektrochemische zu betrachten sind. Siehe über Sensibilisierung: Carey Lea, *Sill. Journ.* [3] 15 (1878) 189 usw.; *Photogr. Mitt.* 14 (1877) 140; Eder, *Wien Ber.* [2] 92 (1885) 340, 1846; *Monatsh. f. Chem.* 7 (1886) 381; *Liesegang, Jahrb. f. Photogr. u. reprod. Technik* 8 (1894) 49; *Liesengangs photogr. Archiv* 34 (1898) 729, 780; *Namias, Gaz. chim. ital.* 26 (1896) 85; *Chem. Zentralbl.* 1896 I, 882; *Tappeiner u. Jodlbauer, Die sensibilisierende Wirkung fluoreszierender Substanzen*, Leipzig 1907; *Bothamly, Brit. Assoc. Ipswich Chem. News* 72 (1895) 187.

¹⁾ Siehe historische Einleitung S. 26, Fußnote 1.

²⁾ Ebenda.

³⁾ Auch an modernen Arbeiten über diesen Gegenstand fehlt es nicht. Besonders die Untersuchung der ultravioletten Strahlen hat den Physikern und Chemikern nach mehr als einer Richtung hin Ueberraschungen bereitet. Die Violettfärbungen, welche Crookes, *Chem. News* 91 (1905) 73, bei ursprünglich farblosen Gläsern in tropischen Gegenden beobachtet hat, die ähnlichen Verfärbungen, welche Gaffield, *Dinglers polyt. Journ.* 242 (1881) 447, bei manganhaltigem Glas feststellte, die Farbänderung der Achate, welche Dutrembley du May, *Bull. de la Soc. franc. de Min.* 9 (1886) 216, bei gefärbten Achaten und Chalcedonen, und Michel, *Ebenda* 9 (1886) 215, bei Hyazinthenkristallen konstatierte, scheinen eine Wirkung der ultravioletten Strahlen zu sein. Wenigstens gelang es F. Fischer, *Ber. d. chem. Ges.* 38 (1905) 946, die nämliche Färbung manganhaltiger Gläser durch ultraviolette Bestrahlung zu erzielen. Daß eine Beziehung zum Manganengehalt besteht, beweist die von Gortner, *Amer. Chem. Journ.* 39 (1908) 169, kurzlich gefundene Proportionalität zwischen Färbungsintensität und Manganengehalt. Interessant ist ferner, daß ähnliche Verfärbungen von Glas, sowie von Alkalisalzen auch durch Kathoden- und Radiumstrahlen hervorgerufen werden können, und daß die Nachfarben der Alkalisalze, wie Goldstein, *Verhandl. d. deutschen physik. Ges.* 3 (1901) 182, gefunden hat, durch Licht von geringerer Brechbarkeit zum Verschwinden gebracht werden. Eine Zerstörung von photographischen Schichten, welche durch kurzwelligere Strahlen hervorgerufen worden sind, kommt ebenfalls den roten Strahlen zu, wie Villard, *Soc. franc. de phys.* (1904) Nr. 219, S. 2, festgestellt hat. (Villard zeigte in Bestätigung der Versuche von Becquerel über die „*Rayons continuaturs*“, daß gelbes und grünes Licht in dem Sinne ist, wie der Quecksilberdampf bei der Daguerreotypie, die kurz exponierte Halogensilberschicht zu entwickeln, und auf das entwickelte Bild vermag dann, wie gesagt, das rote Licht von der D-Linie an zerstörend einzuwirken.) Demgegenüber ist die interessante, von Monietz, *Compt. rend.* 146 (1908) 1022, neuerdings gefundene Tatsache zu erwähnen, daß die Wirkung der Röntgenstrahlen auf die photographische Platte durch ultrarote Strahlen beträchtlich verstärkt wird, so daß man wie bei den „*Rayons continuaturs*“ von einer Entwicklung der Platte sprechen kann. Siehe über die *Rayons continuaturs* vor

Woker, Die Katalyse Die Rolle der Katalyse in der analytischen Chemie. 26

Fast unübersehbar ist die Zahl von chemischen Lichtwirkungen, deren früheste Beobachtungen wohl so alt sein müssen wie das Menschengeschlecht, da die Verfärbungen der Haut und der farbigen Kleidungsstücke, das Ergrünen im Dunkeln gehaltener Pflanzenkeimlinge am Licht und andere Erscheinungen dieser Art auch dem primitivsten, vernunftbegabten Wesen auffallen mußten.

Bei den chemischen Lichtwirkungen handelt es sich um eine weit verzweigte Gruppe katalytischer Beschleunigungen¹⁾, die bei den verschiedensten Reaktionen beteiligt ist.

Hierher gehören die meisten Wirkungen des Lichtes auf licht-

allen auch Bancrofts schöne Arbeit über das Problem der Solarisation [Journ. physical Chem. 13 (1909) 1181]; ebenda findet sich wichtige historische Literatur über diesen Gegenstand. Siehe auch die Untersuchungen von Zehnder, Wood, Luther, Uschkoﬀ und Lüpke-Cramer: „Die Röntgenographie in ihrem photographischen Teil, Halle, Kapitel 2“; Photogr. Rundschau 22 (1908) 221; Archiv f. physik. Medizin 4 (1908) Heft 1 u. 2; Photogr. Korrespondenz 45 (1908) 522, 46 (1909) 18; Photogr. Rundschau 22 (1908) Heft 22; Fortschritte auf dem Gebiet der Röntgenstrahlen 13 (1909) 90. Siehe ferner über den Einfluß von ultravioletter Licht auf chemische Reaktionen: Wild u. Harker, Electrician 38 (1897) 690; Zehnder, Beibl. zu Ann. d. Physik [11] 27 (1903) 1100. Stoermer, Ber. d. chem. Ges. 42 (1909) 4811, der die Umlagerung stabiler Äthylenkörper in die labile, stereoisomere Form beobachtete; Coehn u. Becker, Coehn, Göttinger Nachrichten, 1907, math.-physik. Kl. S. 271; Dieselben, Zeitschr. f. Elektrochem. 13 (1907) 549; Zeitschr. f. physik. Chem. 70 (1909) 88 (Arrhenius-Jubiläum); D.R.P. Nr. 217 722 vom 9. Juli 1907, welche mit Hilfe des Lichtes einer Quecksilberlampe Schwefelsäure aus schwefliger Säure gemäß der Gleichung $3\text{SO}_2 = 2\text{SO}_3 + \text{S}$ darstellten. Dieselben Forscher konstatierten den Zerfall des Phosgens in Kohlenoxyd und Chlor unter dem Einfluß des ultravioletten Lichtes, und einer derselben, Coehn, Ber. d. chem. Ges. 43 (1910) 130, fand, daß unter dem nämlichen Einfluß elektrolytisches Knallgas bei 150° vollständig ohne Explosion in Wasser übergeht. Im Gegensatz zu der rein katalytischen Wirkung des sichtbaren Spektrums vermag das ultraviolette Licht durch die Lieferung von Energie seinen Einfluß auszuüben.

¹⁾ Zweifellos gibt es aber auch vom Lichte völlig unbeeinflusste Reaktionen, wie z. B. die Oxydation des Wasserstoffs durch Schwefelsäure, bei dieser konnte weder Berthelot, Compt. rend. 125 (1897) 743, noch Milbauer, Zeitschr. f. physik. Chem. 57 (1907) 649, irgendwelchen Einfluß des Lichtes auffinden. Ferner hat sich die Behauptung von Raoult, daß eine reine, wässrige Rohrzuckerlösung einzig durch den Einfluß des Lichtes invertiert werde, als irrig erwiesen. Kreuzer, Ber. d. chem. Ges. 8 (1895) 98, zeigte, daß die eine derartige Lichtwirkung vortäuschende Beobachtung durch Pilzvegetationen zustande kam. Wurde die Luft völlig eliminiert, so hatte, selbst nach einer 11 Monate währenden Belichtung der die Rohrzuckerlösung enthaltenden zugeschmolzenen Röhren, keine Inversion stattgefunden.

empfindliche Substrate¹⁾, wie Jodwasserstoff²⁾, wie verschiedene Metallsalze³⁾, insbesondere Silbersalze⁴⁾, wie den violetten Körper, der aus Nitroprussidnatrium und alkalischen Schwefelmetallen entsteht⁵⁾, wie Amylalkohol⁶⁾, wie Tinte⁷⁾, wie Eisenchlorid⁸⁾, wie Kaliumpermanganat⁹⁾, wie Kohlenwasserstoffe¹⁰⁾, wie Molybdänsäure¹¹⁾, wie Chlorstickstoff und Jodstickstoff¹²⁾, wie Phosphor¹³⁾, wie Chlorknall-

¹⁾ Armstrong, Journ. Chem. Soc. 51/52 (1887) 806, weist auf die Erhöhung der Instabilität in Gegenwart von Wasser hin.

²⁾ Lemoine, Compt. rend. 85 (1877) 144, Richardson, Journ. Chem. Soc. 51/52 (1887) 801.

³⁾ Vogel, Ber. d. chem. Ges. 7 (1874) 545; Carey Lea, Sil. Journ. [8] 19 (1877) 369; Lange, Beilage zum 43. Bericht der städtischen Realschule zu Gölitz (1882); Helm, Progr. d. kgl. Gymn. in Zittau (1887); siehe ferner die Zeitschriften und Handbücher der Photographie.

⁴⁾ Unter den Silbersalzen zeichnen sich vor allem die Halogenide durch ihre Lichtempfindlichkeit aus.

⁵⁾ Nach Vogel, Photogr. Mitteil. 18 (1881) 800, 19 (1882) 7, wird dieser Körper vornehmlich durch das gelbe Licht entfärbt, dessen Helligkeit durch die Geschwindigkeit bestimmt werden kann, mit der der künftige Absorptionstreifen in Gelb und Gelbrot verschwindet.

⁶⁾ Fortley, Zeitschr. f. physik. Chem. 22 (1897) 650.

⁷⁾ Hinrichsen (Band VI der Sammlung: Die chemische Analyse, 1909, S. 126) betont die reichlichere Krustenbildung von Tinten, welche in Glasflaschen aufbewahrt werden, gegenüber den in Tonkrügen gehaltenen.

⁸⁾ Gehlen, Gehlens Journ. 3 (1804) 566, fand, daß das Verblässen einer ätherhaltigen Eisenchloridlösung (Bestusschefsche Nerventinktur) auf der Reduktion zu Eisenchlorür beruht. In bezug auf die Wirkung von Ferrisalzen sei hier noch angeführt, daß van Itallie, Pharm. Weekblad (1908) 490, fand, daß eine etwas Ferrisalz enthaltende Ferroammoniumsulfatlösung im zerstreuten Sonnenlicht in wenigen Stunden einen erheblichen Titerrückgang gegen schwache Bichromatlösung zeigt.

⁹⁾ Nach Reißmann, Ber. d. chem. Ges. 16 (1883) 2278; Pharm. Zentralh. [N. F.] 4 (1883) 302, gehen Kaliumpermanganatkristalle im Licht in Braunstein über. Siehe über die Lichtempfindlichkeit der Kaliumpermanganatlösungen: v. Jüptner, Zeitschr. f. anal. Chem. 23 (1884) 208; Chem.-Ztg. 7 (1888) 1511.

¹⁰⁾ Duclaux, Ann. Inst. agronomique Nancy 10 (1886) 150.

¹¹⁾ Jungck, Zeitschr. f. anal. Chem. 15 (1876) 290, hält den gelben Niederschlag, der in Lösungen von molybdänsäurem Ammon in Salpetersäure beim Aufbewahren entsteht, für eine unter dem Einfluß des Lichtes entstehende andere Modifikation der Molybdänsäure. Jungck empfiehlt, Molybdänlösung in dunklen Gläsern lichtgeschützt aufzubewahren. Aus demselben Grunde empfiehlt Gawalowski, Zeitschr. f. anal. Chem. 24 (1885) 409, Reagenzflaschen mit grünen, blauen und violetten Ueberfangschichten aus Bernstein Glas.

¹²⁾ Gattermann, Ber. d. chem. Ges. 21 (1888) 751; Mallet, Amer. Chem. Journ. 10 (1888) 332.

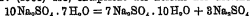
gas¹⁾, wie Chlorwasser und Chlorsäuren²⁾, wie die am Licht verwitternden Substanzen, das Heptahydrat des Nikelosulfats $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ³⁾ und das Dihydrat der Sulfanilsäure⁴⁾ $\text{HO}_2\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, wie Diazoverbindungen, besonders 3-Diazokarbazol⁵⁾, wie Cyannin⁶⁾, wie Purpurin⁷⁾, wie organische Säuren⁸⁾, wie Orthomtropenol⁹⁾, wie die Oxydation von Alkohol zu Aldehyd durch Chinon und andere Oxydationen des Chinons¹⁰⁾, wie die Aufspaltung zyklischer Körper zu Fettsäuren sowie ungesättigten Aldehyden¹¹⁾, wie Polymerisationen, Kondensationen, Isomerisierungen¹²⁾, Synthesen mittels Blausäure^{13a)}, wie die Verbindung des Benzochinons mit Aldehyden zu Dioxyketonen und die Vereinigung des Phenanthrenchinons mit Aldehyden und aro-

¹⁾ Pedler, Journ. Chem. Soc. 57 (1890) 599; Schenck, Ber. d. chem. Ges. 35 (1902) 851.

²⁾ Warren, Chem. News 64 (1891) 197; Coehn u. Alexandra Wassiljewa, Ber. d. chem. Ges. 42 (1909) 8188.

³⁾ Gore, Proc. Royal Soc. London 46 (1889) 362; Pedler, Journ. Chem. Soc. 57 (1890) 613.

⁴⁾ Nach Dobroserdow, Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 32 (1900) 800, geht die Umwandlung in das Hexahydrat des Nickelsulfats $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ unter Trübung und Bleichung auch im Dunkeln vor sich, und Wassersättigung der Luft hemmt den Verwitterungsprozeß. Eine analoge, aber nicht lichtempfindliche Zersetzung erleidet das ebenfalls mit $7\text{H}_2\text{O}$ kristallisierende Natriumsulfat durch Kontaktwirkung von verwittertem Glaubersalz. Nach de Coppet, Bull. Soc. Vaud. [4] 37 (1901) 455, entspricht der Zerfall der Gleichung:



Es bildet sich also aus dem Heptahydrat Glaubersalzdekahydrat und wasserfreies Salz.

⁵⁾ Mc Kee u. Berkheiser, zitiert nach Byk, Fortschritte der Photochemie im Jahre 1908, aus: Fortschr. d. Chem., Phys. u. phys. Chem. 1 (1909) 15.

⁶⁾ Ruff u. Stein, Ber. d. chem. Ges. 34 (1901) 1668

⁷⁾ Nutting, Nature 66 (1902) 416.

⁸⁾ Vogel, Ber. d. chem. Ges. 10 (1877) 692

⁹⁾ de Vries, Rec. trav. chim. Pays-Bas 3 (1884) 365

¹⁰⁾ Ciamician u. Silber, Rend. R. Accad. dei Lincei [5] 10, (1901) I, 228.

¹¹⁾ Dieselben, Ebenda [5] 10 (1901) I, 92; siehe ferner [5] 11 (1902) II, 145; Gaz. chim. ital. 32 (1902) II, 585; Ber. d. chem. Ges. 34 (1901) 2040, 35 (1902) 8598, 4128

¹²⁾ Dieselben, Ber. d. chem. Ges. 41 (1908) 1061, 1928.

¹³⁾ Siehe z. B. die Umlagerung des cis-cis- und cis-trans-Diphenylbutadiens: $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$ in die trans-trans-Form [Straus, Ann. Chem. 342 (1905) 289, 241], und die Umlagerung des gelben Diphenyl-oktatetrens in den stereoisomeren weißen Kohlenwasserstoff [Stobbe, Ber. d. chem. Ges. 42 (1909) 565].

^{13a)} Ciamician u. Silber, Bull. Soc. Chim. [4] 2 (1907) 952, 956, Original im *Atti d. Reale Accad. dei Lincei* 15 (1906) II, 529, 589; Stobbe, Zeitschr. f. Elektrochem. 14 (1908) 478.

matischen Kohlenwasserstoffen ¹⁾, wie die Umwandlung des Orthonitrobenzaldehyds in Orthonitrobenzoesäure ²⁾, und überhaupt die Umwandlungen von Orthonitrokörpern ³⁾, wie der Zerfall der Schwefelsäure ⁴⁾, wie die Auflösung von Gold in wäßrigen Cyankaliumlösungen ⁵⁾, wie die Reduktion von Benzaldehyd, Isobutyl- und Anisaldehyd ⁶⁾, wie das Unlöslichwerden von Gemengen von Kaliumbichromat mit Gelatine ⁷⁾, Albumin, Gummi arabikum, Dextrin, Rohr- und Traubenzucker usw., auf welchem Prozeß die Chromatphotographie ⁸⁾ beruht ⁹⁾, wie die Oxydationswirkungen des Eisenchlorids, welches z. B. Methylalkohol in Formaldehyd und Ameisensäure, Ameisensäure in Kohlensäure überführt ¹⁰⁾, wie die Halogenierung organischer Verbindungen ¹¹⁾, bei welchem Vorgang das Licht, analog den Katalysatoren, welche eine „*Änderung der Reaktionsbahn*“ bedingen, zu fungieren vermag, indem es bewirkt, daß das Halogen, das im Dunkeln in den Kern eintritt, in die Seitenkette aromatischer Verbindungen eingeht ¹²⁾. Bei der Einwirkung auf Toluol

¹⁾ Klinger, Ann. Chem. 249 (1889) 187; Klinger u. Staudke, Ber. d. chem. Ges. 24 (1891) 1840

²⁾ Lobry de Bruyn u. Jungius, Rec. trav. chim. Pays-Bas 22 (1903) 298.

³⁾ Sachs u. Hilpert, Ber. d. chem. Ges. 37 (1904) 8425.

⁴⁾ Brunel u. Durand, Compt. rend. 145 (1907) 248.

⁵⁾ Caldecott, Proc. Chem. Soc. 20 (1904) 199; Berthelot, Compt. rend. 139 (1904) 189

⁶⁾ Benrath, Journ. f. prakt. Chem. 73 (1906) 883.

⁷⁾ Daß das Bindemittel auch bei der Einwirkung des Lichtes auf Bromsilber von Bedeutung ist, betonen Abegg und Immerwahr, Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wiss. zu Wien [math.-naturw. Kl. 2a] 109 (1900) 974; Eders Jahrbuch (1901). Die Gelatine bindet das abgespaltene Brom, welches die Zersetzung in ähnlicher Weise verlangsamt, wie bei der Entwicklung der Bromsilberplatten ein Zusatz von Bromkalium.

⁸⁾ Lichtdruck, Pigmentdruck, Photogalvanographie usw.

⁹⁾ Eder, Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 1 (1879) 294, zeigte, daß das Unlöslichwerden der Gelatine im Licht um so rascher geht, je mehr Chromsalz sie enthält, und daß die Lichtwirkung in einer Reduktion der Chromsäure zu Chromoxyd besteht, welches letzteres mit dem Bichromat chromsaures Chromoxyd bildet, das die Fähigkeit hat, Leim usw. unlöslich zu machen. Siehe auch Eder: „*Ueber die Reaktion der Chromsäure und der Chromate gegen Gelatine, Zucker usw. in ihren Beziehungen zur Chromatphotographie*“, Wien 1878.

¹⁰⁾ Benrath, Journ. f. prakt. Chem. 72 (1905) 220

¹¹⁾ Schramm, Ber. d. chem. Ges. 18 (1885) 606, 1272, 24 (1891) 1332; Monatsb. f. Chem. 9 (1888) 842.

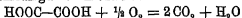
¹²⁾ Nach Korozynsky, Zeitschr. f. physik. Chem. (Ref.) 45 (1903) 506, wirkt das Sonnenlicht bei den höheren Methylbenzolen nicht mehr kettensubstituierend. Pentamethylbenzol und Durool geben im Kern bromierte Substitutionsprodukte. Dies ist beim Pentamethylbenzol auch bei Temperaturerhöhung der

bildet sich z. B. im Dunkeln Bromtoluol, während im Lichte Benzylbromid entsteht. Eine Aenderung der Reaktionsbahn im Licht konstatierte auch Bodenstein¹⁾ bei der im Lichte monomolekularen, im Dunkeln bimolekularen Zersetzung des Jodwasserstoffs²⁾.

Es würde weit über den Rahmen dieser Arbeit hinausgehen, wenn man auch nur einen kurzen Ueberblick über die zahllosen hier in Betracht kommenden Erscheinungen geben wollte.

Wir müssen uns daher auf solche Fälle beschränken, wo das Licht, wie es nicht selten geschieht, bei eigentlich katalytischen Reaktionen als Hilfsfaktor eine Rolle spielt und seinen Einfluß mit der Wirkung des Katalysators kombiniert³⁾. So vermag das Licht häufig eine geringe katalytische Wirkung erheblich zu beschleunigen, während der Katalysator seinerseits den Einfluß des Lichtes verstärkt.

Ein solcher Fall von „photochemischer Katalyse“, und zwar eine Uebertragungskatalyse, ist nach Luther und Plotnikow⁴⁾ die Zersetzung einer Oxalsäurelösung im Licht bei Gegenwart von Eisensalz, das nach de Vries⁵⁾ auch die Oxydation anderer organischer Säuren katalytisch beschleunigt. Während die nicht umkehrbare Gesamtreaktion



sowohl durch Licht als durch Eisensalz, wenn jeder Faktor einzeln vorhanden ist, nur eine geringe Beschleunigung erfährt, wird dieselbe Reaktion intensiv beschleunigt, wenn beide Faktoren zugegen sind. Bei überschüssigem Eisenchlorid macht sich jedoch außerdem nach Fall, nicht aber beim Durol, das unter diesen Bedingungen das Brom in die Seitenkette eintreten läßt.

¹⁾ Bodenstein, Zeitschr. f. physik. Chem. 22 (1897) 23.

²⁾ Nach Bodenstein wird nicht wie bei der Temperaturerhöhung die Gasmasse als Ganzes durch das Licht in einen reaktionsfähigeren Zustand verwandelt, sondern jedes einzelne, von den Lichtstrahlen in geeigneter Weise getroffene Jodwasserstoffmolekül erleidet die Zustandsveränderung, die zur Spaltung führt.

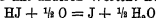
³⁾ Nach Plotnikow, Zeitschr. f. physik. Chem. 64 (1908) 215, welcher die photochemische Oxydation des Jodwasserstoffs untersucht hat, setzen sich die Eigenschaften eines photokatalytischen Vorgangs aus denjenigen der reinen Lichtreaktion und der Dunkelreaktion additiv zusammen.

⁴⁾ Luther u. Plotnikow, Zeitschr. f. physik. Chem. 61 (1908) 518.

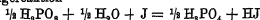
⁵⁾ de Vries, Verslagen en mededeelingen der koninklijke Acad. van Wetenschappen [3] 1 (1884) 114; vgl. ferner über Oxalsäurezerlegung: Bredig u. Lichty, Journ. physical Chem. 11 (1907) 225; Zeitschr. f. Elektrochem. 12 (1906) 459; Lichty, Journ. physical Chem. 11 (1907) 271; Kempf, Ber. d. chem. Ges. 38 (1905) 3963, 3966, 3972; siehe ferner die Arbeiten von Kessler, Ann. d. Physik [2] 119 (1863) 218 usw.; (loc. cit.) im Kapitel: Den katalytischen verwandte Erscheinungen, S. 269; ebenda auch Skrabal u. a. S. 243, 266, 268, 269; Bizio, Zeitschr. f. Chem. 13 (1870) 52.

Lemoine¹⁾ die absorbierende Wirkung dieses Salzes durch eine Verlangsamung geltend. Auch Mangansulfat, Chromsulfat, Uranoxyd, Urannitrat, Cero- und Cerisulfat, Erbium- und Thoriumsalz, sowie Schwefelsäure und Borsäure, welche letztere Substanzen die Oxalsäure im Dunkeln vor der Zersetzung durch Schimmelpilze schützen, beschleunigen nach Jorissen und Reicher²⁾ die Oxalsäurezerersetzung im Licht³⁾.

Die nämliche gegenseitige Beschleunigung zwischen dem stofflichen Katalysator und Licht weisen ferner die Umlagerungen ungesättigter organischer Verbindungen auf, welche unter dem Einfluß des Lichtes durch Jod beschleunigt werden, wie z. B. die von Liebermann⁴⁾ beobachtete Umlagerung der Allofurakrylsäure und Alloxinnamylidenessigsäure in die gewöhnliche Furfurakrylsäure, sowie die analoge Umwandlung der Allozimtsäure; die von Berridge⁵⁾ konstatierte zersetzungsbegünstigende Wirkung, welche Zellulose auf Jodide im Licht ausübt, die von Lemoine⁶⁾ gefundene Begünstigung der Einwirkung des Lichtes auf oxydierende Stoffe durch die Gegenwart organischer Substanz, sowie die von Luther und Plotnikow (loc. cit.) quantitativ verfolgte scheinbare „photochemische Katalyse“, bei welcher die sehr langsame Reaktion zwischen Sauerstoff und phosphoriger Säure im Licht durch Jod katalytisch beschleunigt wird, das der Sauerstoff aus Jodwasserstoff in Freiheit setzt. Der photochemische Katalysator Jodwasserstoff besitzt also den Charakter eines Pseudokatalysators⁷⁾, indem er erst durch die Reaktion in den Katalysator verwandelt wird; oder mit anderen Worten: Die Reaktion



zieht die Folgereaktion



nach sich.

Eine Verstärkung der Lichtwirkung findet bei manchen Farb-

¹⁾ Lemoine, Compt. rend. 97 (1888) 1208; siehe ferner Ebenda 112 (1891) 986, 1124, 120 (1895) 441, 121 (1895) 81; Ann. Chim. Phys. [7] 6 (1895) 493.

²⁾ Jorissen u. Reicher, Zeitschr. f. physik. Chem. 31 (1899) 142; Jorissen, Zeitschr. f. angew. Chem. 12 (1899) 521.

³⁾ Wird die Oxalsäurezerersetzung durch das auch im Dunkeln wirksame Mangansulfat katalysiert, so zeigt sich, daß die Reaktion im Licht zwar bedeutend schneller verläuft als im Dunkeln, daß aber nur bei diffuser Beleuchtung die Oxydationsgeschwindigkeit mit der Menge des Katalysators zunimmt, während im direkten Sonnenlicht die Menge des zugefügten Katalysators fast ohne Belang ist.

⁴⁾ Liebermann, Ber. d. chem. Ges. 28 (1895) 1438, 1448.

⁵⁾ Berridge, Report Brit. Assoc. Ipswich (1895) 568.

⁶⁾ Lemoine, Compt. rend. 98 (1881) 514.

⁷⁾ Vgl. das Kapitel: Den katalytischen verwandte Erscheinungen, S. 238.

stofflösungen bei Gegenwart von Alkali statt, wie dies z. B. bei der Belichtung des Purpurins der Fall ist¹⁾. Ebenso fand Eder²⁾, daß die Reduktion des Sublimats zu Kalomel durch die ultravioletten Strahlen des Sonnenlichts besonders leicht stattfindet, wenn das Quecksilberchlorid mit organischen Substanzen³⁾ vermischt ist, und die nämliche beschleunigende Funktion kommt den Verunreinigungen zu bei den Zersetzungen der verschiedensten Stoffe, so z. B. bei dem Schwefelwasserstoffwasser⁴⁾ und den Metaphenyldiaminlösungen⁵⁾.

Ja selbst durch Staubeilchen kann eine Lichtreaktion beschleunigt werden, wie Lemoine⁶⁾ bei der Polymerisation von Styrolen, Acetylen und Chloral konstatierte.

Den soeben erwähnten Erscheinungen, die man auch in der Weise deuten könnte, daß der jeweilige Katalysator als Sensibilisator fungiert und dadurch die Lichtwirkung verstärkt, läßt sich ein Fall anreihen, bei welchem aller Wahrscheinlichkeit nach gleichzeitig ein Katalysator, das Licht, und außerdem ein besonderer Sensibilisator zur Wirkung kommen

Macchiati⁷⁾ gelang es nämlich, aus den grünen Blättern ein Ferment zu extrahieren, welches die Assimilation der Kohlensäure beschleunigt. Er zeigte, daß weder das Ferment allein noch die fermentlosen Blätter imstande sind, die Photosynthese zu bewerkstelligen. Es genügt aber, das die Photosynthese katalysierende Ferment zu einer wäßrigen Auflösung von Blattpulver zu setzen, um

¹⁾ Siehe darüber Vogel, Ber. d. chem. Ges. 10 (1877) 159, 692; Schunck u. Römer, Ebenda 10 (1877) 553.

²⁾ Eder, Anzeiger d. kais. Akad. d. Wiss. zu Wien 16 (1879) 240.

³⁾ Oxalsäure in Form ihres Ammoniumsalzes und Natriumtetraoxalat wirken am ausgesprochensten beschleunigend auf die Reduktion des Quecksilberchlorids, und es können derartige Lösungen sogar als Photometer verwendet werden. Salzsäure darf nicht zugegen sein, da diese die Sublimatreduktion in Gegenwart von organischen Stoffen verhindert. Oxalsäure erfährt auch für sich allein eine Zersetzung durch Licht, die jedoch bedeutend langsamer ist. Die von Downes, Chem. News 42 (1880) 178, vorgeschlagene Methode der Intensitätsbestimmung des Sonnenlichts auf Grund der entwickelten Kohlensäuremenge, welche eine $\frac{1}{10}$ normale Oxalsäurelösung bei Belichtung entwickelt, eignet sich daher nur zur Bestimmung der Gesamtintensität während längerer Zeit. Die Zersetzung der Oxalsäure und des Ammonoxalats macht es nach Blunt, The Analyst 5, 79, notwendig, diese Lösungen im Dunkeln aufzubewahren.

⁴⁾ Gawalowski, Rundsch. f. d. Interess. d. pharm.-chem. Hyg. 16 (1890) 951.

⁵⁾ Denigès, Journ. Pharm. Chin. 25, 591.

⁶⁾ Lemoine, loc. cit. S. 407, Fußnote 5.

⁷⁾ Macchiati, Compt. rend. 135 (1902) 1128.

diese Lösung im Sonnenlicht zur Assimilation zu veranlassen. Der Chlorophyllfarbstoff, welcher mit dem assimilationsbeschleunigenden Ferment nicht verwechselt werden darf, spielt bei dem vorliegenden Versuche sowohl als auch in der Natur die Rolle des die Lichtwirkung steigierenden Sensibilisators¹⁾.

Auch Katalysatoren, welche der Beschleunigung durch das Licht entgegenwirken, sind bekannt. Nach Berthelot²⁾ vermag das Licht den Schwefelkohlenstoff zu zersetzen; aber das sich an den Wänden des Glasgefäßes absetzende weiße Zersetzungsprodukt hemmt die Reaktion. Es liegt also eine negative Autokatalyse vor, welche bedingt wird durch die positive Lichtkatalyse.

Wie schon bei den photodynamischen Vorgängen bemerkt wurde, kann oft durch das Licht die Bildung eines Peroxyds begünstigt werden, welches die Fähigkeit hat, seinen Sauerstoff an eine gleichzeitig anwesende Substanz abzugeben³⁾.

Würde nun das Licht eliminiert, so müßte nach einiger Zeit das Peroxyd seinen ganzen abgebbaren Sauerstoff eingebüßt haben, und die Reaktion könnte nicht mehr weiter schreiten, wie dies das Charakteristikum der Induktionen mit ephemerem Katalysator gegenüber den echten Katalysen mit permanentem Katalysator ist. Die Reaktion setzt aber sofort wieder ein, sobald neues Peroxyd auftritt, und das Agens, welches sehr oft imstande ist, die Sauerstoffaufnahme eines an und für sich trägen Stoffes zu begünstigen und damit in einen echten, beliebig oft regenerierbaren Katalysator umzuwandeln, ist eben das Licht.

Häufig beschränkt sich jedoch die Lichtwirkung auf die einmalige Bildung eines induzierenden Peroxyds, da dieses einen dem Aufbau nicht entsprechenden Abbau — eine irreversible Umwandlung — erfährt, dessen veränderte Endprodukte zur Sauerstoffaufnahme, unter Rückbildung des aktiven Peroxyds nicht mehr geeignet sind, wie dies bei der schon von Wöhler und Liebig anlässlich der klassischen

¹⁾ Luther u. Weigert, Zetschr. f. physik. Chem. 53 (1905) 385, weisen darauf hin, daß das Chlorophyll bei der Kohlensäureassimilation als „*Gleichgewichtskatalysator*“ zu fungieren vermag; denn im Gegensatz zu den wahren Gleichgewichten, welche durch Katalysatoren keine Veränderung erfahren, können die photochemischen „*Gleichgewichte*“ verschoben werden, indem ein Katalysator nur auf den nach einer Richtung laufenden Prozeß einwirkt.

²⁾ Berthelot, Zetschr. f. physik. Chem. (Ref.) 28 (1899) 566.

³⁾ Die von Duclaux, Compt. rend. 103 (1886) 881, festgestellte Analogie, welche nicht selten zwischen der Wirkung des Lichts und derjenigen von Mikroorganismen auf zersetzbare Substanzen besteht, hat vielleicht dann ihren Grund, daß es in beiden Fällen peroxydartige Körper sind, welche die Zersetzung bedingen.

Untersuchung über das Bittermandelöl 1837 bemerkten Oxydation des Benzaldehyds zu Benzoesäure im Lichte zutrifft¹⁾).

Die grundlegenden Arbeiten Schönbeins²⁾ haben weiterhin zahlreiche Beispiele sowohl der einen wie der anderen Art zutage gefördert, die zum Teil schon an anderer Stelle³⁾ erwähnt worden sind, und zwar beschränkte sich Schönbein keineswegs auf das Ansammeln von Tatsachen, wie man nach manchen Angaben in der Literatur glauben könnte. Jede Zeile seiner Schriften verrät im Gegenteil den Grübler, der den Erscheinungen, welche er auffand, so weit als immer möglich auf den Grund zu kommen suchte.

Mit den Theorien, welche andere Forscher über die Katalyse geäußert, beschäftigt er sich eingehend und prüft sie Punkt für Punkt. So kritisiert er in überaus scharfsinniger Weise die Ansicht, daß bei katalytischen Erscheinungen eine Verdichtung⁴⁾ im Spiele sei⁵⁾, und zeigt, daß sich Luftarten zur chemischen Vereinigung bestimmen lassen, die auf die Dichtigkeit der Gase keinen Einfluß ausüben oder dieselbe sogar vermindern. Auch polemisiert Schönbein gegen die de la Rivesche Theorie⁶⁾.

¹⁾ Daß die Oxydation des Benzaldehyds über ein Peroxyd geht, wurde schon im Kapitel: Den katalytischen verwandte Erscheinungen, S. 236, besprochen.

²⁾ Außer den in den vorigen Kapiteln und im folgenden angegebenen Arbeiten siehe auch Schönbein, Journ. f. prakt. Chem. 53 (1851) 501, 56 (1852) 848, 65 (1855) 96, 129, 75 (1858) 73, 79, 77 (1859) 129, 257, 78 (1859) 90, 79 (1859) 66, 86 (1862) 97; Zeitschr. f. anal. Chem. 1 (1862) 9, 12, 441, 4 (1865) 116; Journ. f. prakt. Chem. 89 (1868) 24, 60, 324, 92 (1868) 150, 93 (1864) 88, 98 (1866) 65, 270, 105 (1868) 202, 207, 208.

³⁾ Siehe das Kapitel: Den katalytischen verwandte Erscheinungen, S. 253 und die geschichtliche Einleitung, S. 32.

⁴⁾ Nichtsdestoweniger verdanken wir Schönbein die Kenntnis einer Reaktion, bei welcher der Katalysator zweifellos seine Wirkung infolge der Gasverdichtungsfähigkeit erlangt. Es ist die von Schönbein, Journ. f. prakt. Chem. 86 (1862) 72, angegebene „Reaktion des Ozons“, die darauf beruht, daß das Ozon in Berührung mit Kohlepulver momentan seinen Geruch verliert, sowie seine sonstigen charakteristischen Eigenschaften, indem es sich in Sauerstoff umwandelt.

⁵⁾ Eine Verdichtung könnte bei der von Osann in seiner Untersuchung über die aktive Modifikation des Sauerstoffs und Wasserstoffs beschriebenen (Silber aus Silbernitrat ausscheidenden) Wirksamkeit des elektrolytisch abgeschiedenen und von den Poren von fein zerteiltem Platin oder Kohle aufgenommenen Wasserstoffs beteiligt sein. Osann, Journ. f. prakt. Chem. 58 (1853) 385, 61 (1854) 500, 66 (1855) 102, Schönbein, Ann. d. Physik [2] 67 (1846) 87, 42; Journ. f. prakt. Chem. 54 (1851) 65.

⁶⁾ de la Rive, Ann. d. Physik 46 (1839) 489, 492.

Aus seinen eigenen Äußerungen¹⁾ ist zu entnehmen, daß er manche Katalysen auf Allotropien²⁾ zurückführt³⁾. Die Metalle sollten die Fähigkeit besitzen, den umgebenden Sauerstoff zu allotropisieren, und diese allotropisierende, zustandsverändernde Tätigkeit⁴⁾ der Metalle bezeichnet Schönbein als katalytische Tätigkeit⁵⁾.

Es ist charakteristisch für die tiefergründige Auffassungsweise Schönbeins, daß er damit noch keineswegs eine Erklärung der „katalytischen Kraft“ zu geben bezweckte, sondern daß er vielmehr den Schwerpunkt auf die verborgene Ursache legte, welche die Metalle und andere Körper zu dieser allotropisierenden Wirkung befähigt. Dies geht aus folgender Äußerung hervor: „— *Es ist daher gleichgültig, ob man die Unwissenheit bezeichnet mit ‚katalytischer Kraft‘, ‚Kontaktwirkung‘ oder ‚allotropisierender Tätigkeit‘*“⁶⁾.

Meist handelt es sich bei den Schönbeinschen Versuchen um

¹⁾ Schönbein, Ann. d. Physik [2] 67 (1846) 37, 42, 159; Journ. f. prakt. Chem. 54 (1851) 65.

²⁾ Von den vielen Beispielen für die ungleiche chemische Reaktionsfähigkeit allotroper Modifikationen, von denen dasjenige des Sauerstoffs und Ozons, sowie des gelben und roten Phosphors die bekanntesten sein dürften, bietet das allotrope Silber mit das größte Interesse. Carey Lea, Sill. Amer. Journ. [8] 42 (1891) 312, fand, daß das blaue Silber durch Belichtung, wobei es allmählich in die goldfarbene Modifikation übergeht, zuerst eine gesteigerte Empfindlichkeit gegenüber chemischen Agentien erlangt. Längere Belichtung führt jedoch fast zur völligen Aufhebung dieser Empfindlichkeit, ebenso wie das Bromsilber bei schwacher Belichtung leicht reduzierbar, bei längerer Belichtung dagegen schwer reduzierbar wird (Solarisation).

³⁾ Siehe Theorien der Katalyse, S. 104.

⁴⁾ Jeder langsame Verbrennung geht nach Schönbein (loc. cit. Fußnote 4, S. 410) eine Zustandsänderung des gewöhnlichen Sauerstoffs voraus.

⁵⁾ Lowenthal u. Lenzen, Journ. f. prakt. Chem. 86 (1862) 193, haben sich in einer Abhandlung, betitelt: „Zur Katalyse des Sauerstoffs“ ebenfalls dahin geäußert, „daß neben Oxydationen, bei welchen der freie Sauerstoff absolut untätig ist,“ solche vorkommen, bei denen „der freie Sauerstoff mit einem Schlage und in seiner ganzen Masse derartig aktiv wird, daß man gewungen ist, eine Metamorphose desselben im Sinne des Schönbeinschen Ozons oder Antozons anzunehmen“. Siehe hierüber auch Fresenius, Zeitschr. f. anal. Chem. 1 (1862) 466.

⁶⁾ Bemerkenswert ist auch eine andere Stelle der nämlichen Arbeit, Journ. f. prakt. Chem. 54 (1851) 65: „Wenn Berzelius die durch Platin bei gewöhnlicher Temperatur bewerkstelligte Verbindung des Sauerstoffs mit Wasserstoff einem katalytischen Einfluß dieses Metalls auf die genannten Gase zuschrieb, so wollte der große Chemiker damit nichts anderes sagen als. Man weiß noch nicht, in welcher Weise das Platin diese chemische Wirkung hervorbringt.“

eine „Sauerstoffallotropisierung“¹⁾ Er findet, daß die „eminent oxydierende Substanz“²⁾, welche Phosphor, gestandener Aether, Terpentinol³⁾, Zitronenöl usw. im Kontakt mit dem Sauerstoff der Luft erzeugen, auch beim Schütteln des frischen Aethers usw. mit „ozonisierter Luft“ entsteht⁴⁾.

Von den Vorstellungen Schönbeins über die „Allotropisierung“ war schon bei den Theorien über die Sauerstoffaktivierung die Rede. Wenn diese Ansichten auch hier und dort eigenartig anmuten, so kann doch kein Zweifel darüber bestehen, daß es katalytische Reaktionen gibt, bei welchen Allotropisierungen von Bedeutung sind. So beruht die katalytische Wirkung des Kobaltoxyds, welche sich Brunck⁵⁾ bei seiner Bestimmungsmethode des Schwefels in Kohle zunutze gemacht hat, darauf, daß das Kobaltoxyd, ebenso wie Braunstein, Sand, Tierkohle und Bimsstein die Fähigkeit besitzt, den Sauerstoff in Ozon zu verwandeln⁶⁾, und dieselbe Fähigkeit hat Johanson⁷⁾ dem

¹⁾ Siehe über die Ansichten Schönbeins auch Birckenbach, Untersuchungsmethoden des Wasserstoffperoxyds, S 10–13 (Band VII der Sammlung: Die chemische Analyse).

²⁾ So oxydiert der gestandene Aether nach Schönbein Phosphor zu phosphoriger Säure, scheidet Jod aus Jodkaliumlösung aus und entfärbt Indigolösung; siehe ferner Richardsons Untersuchung. „Ueber die Wirkung des Lichts auf reinen Aether“, Journ. Chem. Soc. 59 (1891) 51, welcher die Bildung von Wasserstoffperoxyd annimmt, was Dunstan und Dymond, Transact. 57 (1890) 574, auf bestimmte Verunreinigungen des Aethers zurückzuführen suchten. Vgl. ferner das Kapitel: Den katalytischen verwandte Erscheinungen, S. 245, worin die Arbeiten von Ditz, Ber. d. chem. Ges. 38 (1905) 1409; Chem.-Ztg. 25 (1901) 111, und Rossolimo, Ber. d. chem. Ges. 38 (1905) 774, über die Wirkung von gestandenem Aether besprochen sind. Zu ganz analogen Resultaten wie diese Forscher gelangte ferner Decker, Ber. d. chem. Ges. 36 (1903) 1212, anlässlich seiner Untersuchung über das Verhalten des Chinolinmethylumhydroxyds gegenüber Aether; siehe auch Ilcosway de Ilsova, Bull. Soc. Chim. [3] 2 (1889) 860.

³⁾ Oxygenisiertes Terpentinol führt schweflige Säure in Schwefelsäure über [Schönbein, Journ. f. prakt. Chem. 54 (1851) 78]. Ueber die analytische Verwendung des ozonisierten Terpentinöls zur Unterscheidung von Arsen und Antimon: Schönbein, Ebenda 66 (1855) 272.

⁴⁾ Schönbein, Journ. f. prakt. Chem. 52 (1851) 135, 53 (1851) 501

⁵⁾ Brunck, Ber. d. chem. Ges. 26 (1893) 1790; Zeitschr. f. anorg. Chem. 10 (1895) 222; Zeitschr. f. angew. Chem. 18 (1905) 448, 1560.

⁶⁾ Für die letztgenannten Substanzen fand dies schon Orosi, siehe Sestini, L'Orosi 18 (1895) 5; vgl. auch McLeod, Beibl. zu Ann. d. Physik [Ref.] 18 (1894) 622; Original in Chem. News 69 (1894) 80, der im Gegensatz zu Brunck findet, daß der aus Kaliumchlorat in Gegenwart von Braunstein entwickelte Sauerstoff ozonfrei und chlorhaltig ist.

⁷⁾ Johanson, Pharm. Zeitschr. f. Rußland 19, 710.

Ferrosulfat zugeschrieben, um die merkwürdige Tatsache zu erklären, daß sich dieses Salz um so leichter oxydiert, je besser es von der äußeren Luft abgeschlossen ist; denn das durch die „allotropisierende Wirkung“ des Ferrosulfats gebildete Ozon wirkt auf dieses am stärksten oxydierend ein, wenn es am wenigsten mit gewöhnlichem Sauerstoff verdünnt ist. Ueberhaupt wird wohl niemand bestreiten, daß Schönbeins Anschauungen für die heutige Forschung grundlegend geworden sind. Ja, was er an Ideen und Experimenten der Nachwelt überliefert hat, ist heute noch lange nicht voll aufgearbeitet worden.

Welch moderne Elemente in Schönbeins Vorstellungen enthalten sind, zeigt unter anderem der Umstand, daß der Gedanke, jener soeben erwähnte stark oxydierende Stoff sei eine peroxyartige Verbindung, schon der Ansicht Schönbeins über den blauen Guajak¹⁾ zugrunde liegt, den er als eine lockere Verbindung des Harzes mit chemisch erregtem (an „Sauerstoff gierige Substanzen“ abgebbarem) Sauerstoff betrachtet.

Wie diese Peroxybildung an die Gegenwart von Licht geknüpft ist, so fand Schönbein²⁾, daß auch der freie Sauerstoff durch Licht „erregt“ wird, indem seine oxydierende Tendenz durch Bestrahlung vergrößert wird. Schon Newton hat dies am Grünwerden des Guajaks in belichteter Luft erkannt.

Ferner ist die Aktivierung durch eine Anzahl moderner Arbeiten bei verschiedenen bestrahlten Gasgemischen festgestellt worden.

So vermag der Sauerstoff im Licht nach Backelandt³⁾ gasförmige Salzsäure, sowie ihre konzentrierte wäßrige Lösung⁴⁾ allmählich zu oxydieren⁵⁾. Bredig und Pemsel⁶⁾ halten jedoch die Annahme einer eigentlichen Aktivierung des Luftsauerstoffs durch Bestrahlung für unzulässig⁷⁾, wofür auch die von Askenasy und Vik-

¹⁾ Schönbein, Journ. f. prakt. Chem. 54 (1851) 78; Osann, Ann. d. Physik [2] 67 (1846) 373; Journ. f. prakt. Chem. 53 (1851) 52; Schönbein, Ebenda 105 (1868) 219; Schöne, Zetschr. f. anal. Chem. 33 (1894) 137; Lintner, Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 34 (1886) 378; Filippi, Archiv. de Pharm. experim. 6 (1907) 363.

²⁾ Schönbein, Journ. f. prakt. Chem. 51 (1850) 267

³⁾ Backelandt, Bull. de l'Acad. Royal des Sciences [8] 11/12 (1886) 194.

⁴⁾ Daher müssen konzentrierte Salzsäurelösungen in ganz gefüllten Flaschen aufbewahrt werden.

⁵⁾ Wie schon Richardson, Rep. Brit. Assoc. Bath (1891) 989; Ebenda Leeds (1890) 268, gefunden hat, nimmt diese Oxydation um so rascher zu, je mehr Chlor sich entwickelt, da das Chlor aus dem Wasser Sauerstoff frei macht, der dann vermöge seines status nascenti energischer reagiert.

⁶⁾ Bredig u. Pemsel, Archiv f. wiss. Photogr. 1 (1889) 33.

⁷⁾ Ihre Ansicht siehe im folgenden.

tor Meyer¹⁾ konstatierte Tatsache spricht, daß bei intensivster Beleuchtung eine Oxydation des Wasserstoffs zu Wasser ausbleibt, selbst wenn man Knallgas bis nahe an seine Explosionstemperatur erhitzt.

Dieselben Forscher bestätigen die Angabe von Bunsen und Roscoe²⁾, wonach eine Vorbelichtung von Chlor und Wasserstoff keine nachherige Vereinigung³⁾ der Gase bedingen soll, was demgegenüber Draper behauptet hatte.

In neuester Zeit sind in bezug auf die letztere Frage eine Anzahl Untersuchungen angestellt worden. Entgegen der Angabe von Mellor⁴⁾ konstatiert Bevan⁵⁾, daß sich Chlor und Wasserstoff leichter vereinigen, wenn das Chlor⁶⁾ einer Vorbelichtung unterworfen wird⁷⁾. Auch zeigte er, daß das belichtete Chlor die erlangte Aktivität einbüßt, wenn man es durch Wasser⁸⁾ leitet, und in noch

¹⁾ Askenasy u. Viktor Meyer, Ann. Chem. 269 (1892) 72

²⁾ Bunsen u. Roscoe, Journ. f. prakt. Chem. 71 (1857) 129.

³⁾ Siehe über die chemische Wirkung des Lichtes auf Chlorknallgas Pringheim, Beibl. zu Ann. d. Physik [3] 32 (1837) 384. Ueber die Einwirkung von Licht auf Kohlenoxyd und Chlor siehe Hartley, Journ. Chem. Soc. London 83 (1908) 201.

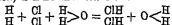
⁴⁾ Mellor, Journ. Chem. Soc. London 79/80 (1901) 216, 81 (1902) 1280; Proc. Soc. Chem. London 18 (1902) 169, 20 (1904) 53, 196; Zetschn. f. physik. Chem. 45 (1908) 249.

⁵⁾ Bevan, Proc. Royal Soc. London 72 (1908) 5.

⁶⁾ Eine Vorbelichtung des Wasserstoffs ist einflußlos.

⁷⁾ Mit der Aktivierung des Chlors hängt vielleicht die von Gautier (folgende Fußnote) festgestellte Tatsache zusammen, daß ein Ueberschuß von Chlor eine noch größere Beschleunigung der Reaktion mit sich bringt als ein Wasserstoffüberschuß.

⁸⁾ Nichtsdestoweniger vermag Wasserdampf die Vereinigung des Chlorknallgases zu beschleunigen, was auch Gautier, Compt. rend. 124 (1897) 1276, betont. Mellor (loc. cit.) nimmt die Reaktion:



zwischen Wasser-, Wasserstoff- und Chlormolekülen an, während Bevan (loc. cit.) an die Bildung einer intermediären Verbindung zwischen Wasser- und Chlormolekülen denkt, die den Charakter eines Molekularaggregates besitzen würde. Chapman und Burgess, Chem. News 90 (1904) 170, halten dagegen eine Erklärung der katalytischen Wirkung des Wassers und seines Einflusses auf die Induktionsperiode mit Hilfe von Zwischenreaktionen für unwahrscheinlich. Diese Forscher stellen sich statt dessen vor, daß beim Schütteln die Aktivität so lange an das Wasser abgegeben wird, bis es schließlich damit gesättigt ist. Von nun an vermag das Wasser das Gasgemisch nicht mehr zu entaktivieren. Diesem und den schon im vorigen Kapitel angeführten Beispielen über die beschleunigende Wirkung von Wasser sei noch das folgende angereicht: Carrara, Rendic. Reale Accad. dei Lincei [5] 2 (1898) II, 407; Gaz. chim. ital 24 (1894) I, 170, fand,

höherem Grade wirken nach Chapman und Burgess¹⁾ Salzlösungen, sowie Salzsäure und unterchlorige Säure, entaktivierend auf das bestrahlte Chlor²⁾, während Ozon dagegen die Aktivierung erhöht³⁾.

Ferner fanden Burgess und Chapman⁴⁾, daß beim Schütteln des Chlors mit Wasser während der Belichtung sowohl Gas als Flüssigkeit aktiv werden. Auch läßt sich die Induktionszeit sukzessive vermindern, indem man ein Chlorknallgasgemisch bis zur „Schwelle“ bestrahlt, mit Wasser schüttelt, von neuem bestrahlt und so fort⁵⁾.

Ein Analogon zu dieser Aktivierung von Gasen durch Bestrahlung stellte Lemoine⁶⁾ bei gelösten Körpern fest, indem er zeigte, daß die Wirkung von Eisenchlorid auf Oxalsäure im Licht verstärkt wird, wenn man die Reagenzien, ehe man sie zusammenbringt, einer Vorbelichtung unterwirft; hier machte sich ebenfalls ein reaktionsbeschleunigender Einfluß des Wassers geltend.

Nach Bredig und Pemsel (loc. cit.) führen sich allgemein chemische Wirkungen des Lichtes, ebenso wie die elektrische Zerstreuung durch bestrahlte Gase auf Zerstäubung der lichtempfindlichen Substanzen zurück, wodurch diese eine größere Oberfläche und dadurch eine erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit erlangen⁷⁾.

Der Lichtwirkung ähnliche Aktivierungserscheinungen fanden Burgess und Chapman⁸⁾, sowie Sirk⁹⁾ bei der Wärme¹⁰⁾, dem daß die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Äthyljodid und Äthylsulfid durch Wasser beschleunigt wird, was Carraia mit einer Dissoziation des entstehenden Triäthylsulfinjodids in Zusammenhang bringt.

¹⁾ Chapman u. Burgess, Proc. Royal Soc. London 74 (1905) 400.

²⁾ In besonders hohem Maße wirken ferner Ammoniak und etwas weniger schweflige Säure verlängernd auf die Induktionsperiode.

³⁾ Hutchins, Burgess u. Chapman, Proc. Soc. Chem. London 20 (1904) 164.

⁴⁾ Burgess u. Chapman, Proc. Soc. Chem. London 20 (1904) 52.

⁵⁾ Schon bei der dritten Bestrahlung verschwindet die Induktion ganz.

⁶⁾ Lemoine, Compt. rend. 97 (1883) 1208.

⁷⁾ Vgl. im vorigen Kapitel Burgess und Chapmans Anschauungen über die Ursache der Induktion, S. 356.

⁸⁾ Burgess u. Chapman, loc. cit. und Proc. Soc. Chem. London 20 (1904) 1524.

⁹⁾ Sirk, Zeitschr. f. physik. Chem. 61 (1908) 545.

¹⁰⁾ Auf einer Wärmewirkung beruht z. B. die Bildung des Stickoxyds aus den Elementen. Nernst, Nachr. d. Ges. d. Wiss. zu Göttingen, 1904, 261, erhielt diese Verbindung beim Durchleiten von Stickstoff und Sauerstoff durch glühende Röhren von Platin oder Iridium. Siehe auch Nernst, Zeitschr. f. anorg. Chem. 49 (1906) 2.

elektrischen Funken¹⁾ und der stillen Entladung²⁾. Auch in anderen Fällen vermögen Wärme und Elektrizität³⁾ dem Lichte ähnliche

¹⁾ Siehe über die chemischen Wirkungen des elektrischen Funkens z. B. Berthelot, Bull. Soc. Chim. [Nouv. ser.] 26 (1876) 101; Compt. rend. 82 (1876) 988; siehe ferner die Arbeit von Bruner u. Durand, Ebenda 145 (1907) 248; Becquerel, Ebenda 82 (1876) 853; Fischer u. Iljovici, Ebenda (1909) 527. Bei Abkühlung der Stickstoff-Sauerstoffgemische bildet sich an den heißesten Stellen Stickoxyd, während an den kälteren Weiteroxydation zu NO₂ und NO₂ stattfindet. Diese Weiteroxydation vollzieht sich jedoch nach Moscicki, Elektrotechn. Zeitschr. 28 (1907) 1008, 1032, 1055, in verhältnismäßig längerer Zeit. Moscicki erreicht eine Steigerung der Ausbeute um 20 % durch einen Zusatz von 5 % igem Knallgas zur Luft, wodurch das alte Beispiel für eine „induzierte Oxydation“ (loc. cit.), die natürlich eine Folgewirkung der entwickelten Wärme ist, eine praktische Anwendung gefunden hat. Diese Vereinigung des Stickstoffs mit dem Sauerstoff ist in den letzten Jahren öfters zusammenfassend in Vorträgen behandelt worden. Zuerst von Crookes (1898) vor der British Association in Bristol, welcher den Anstoß zur technischen Entwicklung der im Jahre 1785 von Cavendish beobachteten Salpetersäurebildung unter dem Einfluß des elektrischen Funkens gegeben hat, später (1904) von Edstiom in St. Louis, 1906 von Birkeland vor der Faraday Society, 1907 von Briand am Kongreß der Naturforscher und Aerzte in Dresden, von Schönherr in der Sitzung des elektrotechnischen Vereins [siehe Elektrotechn. Zeitschr. 30 (1908) 138, 365, 397], von Binzer, Antrittsvorlesung in Bern usw. Siehe auch die Publikationen dieser Forscher, sowie die grundlegenden Arbeiten von Muthman u. Hofe, Ber. d. chem. Ges. 36 (1903) 438; Brode, „Ueber die Oxydation des Stickstoffs in der Hochspannungsflamme“, Halle 1905, Jellinek, Zeitschr. f. anorg. Chem. 49 (1906) 2, 229; Rasch, Zeitschrift f. Elektrochem. 13 (1907) 671; von Lepel, Ber. d. chem. Ges. 37 (1904) 3470; Donath u. Frenzel, Die technische Ausnutzung des atmosphärischen Stickstoffes, 1907 usw. Die Erkenntnis, daß es sich bei der Bildung der Stickstoff-Sauerstoffverbindung in der elektrischen Flamme usw. um eine Wirkung der Wärme und nicht der Elektrizität handelt, finden wir schon bei Schönbein [Journ. f. prakt. Chem. 51 (1850) 267].

²⁾ Die Analogie zwischen der chemischen Wirkung kurzweiliger Strahlen und derjenigen der stillen Entladung hat Warburg, Beibl. zu Pogg. Ann. 29 (1905) 452, auf Grund der Versuche von Regener, Berl. akad. Ber. (1904) 1228; Warburg, Jahrbuch d. Radioaktivität u. Elektronik 6 (1909) 181; siehe ferner Neimst, 1. Jahresversamml. d. deutschen elektrochem. Ges. (1894) 38, hervorgerufen. Warburg, Ann. d. Physik [4] 13 (1904) 464, schreibt den bei der Entladung entstehenden kurzweiligen ultravioletten Strahlen (vielleicht auch Kathodenstrahlen), welche bekanntlich chemische Reaktionen veranlassen können (es sei nun z. B. an die von Bose, Zeitschr. f. wiss. Photogr. 2 (1904) 228, beobachtete Knallgasbildung in wasserhaltigem Kaliumhydroxyd, und an die jüngst durch Herchfunkel, Le Radium 6, 228, bewerkstelligte Zersetzung der Kohlensäure in Kohlenoxyd und Sauerstoff durch ultraviolettes Licht oder Radiumemanation erinnert), die ozonisierende Wirkung zu. Siehe über Ozonbildung durch ultraviolettes Licht: F. Fischer, Ber. d. chem. Ges. 42 (1909) 2228, van Aubel, Chem.-Ztg. 33 (1909) 1324, 34 (1910) 107. (Auch umgekehrt wirkt ultraviolettes

Wirkungen auszuüben; häufig treten aber auch grundlegende Unterschiede zutage.

Licht ozonversetzend) Es wurde hiermit im Einklang stehen, daß sich nach Thiele, Ber. d. chem. Ges. 40 (1907) 4914, in Wasser, welches einer starken ultravioletten Belichtung ausgesetzt wird, Wasserstoffperoxyd bildet.

Umgekehrt scheint es, daß von einer Zersetzung begriffenen Wasserstoffperoxydlösung ihrerseits eine Strahlung ausgeht, deren Charakter noch nicht mit Sicherheit aufgeklärt ist. Wie z. B. das ultraviolette Licht, vermag auch diese Strahlung Ladungen, besonders negative, zu zerstreuen [Graetz, Ann. d. Physik [4] 9 (1903) 1100; Physik. Zeitschr. 4 (1903) 160, 271].

Mit dieser Ionisation über Wasserstoffperoxyd steht wohl die merkwürdige Beobachtung von Davidson, Physik. Zeitschr. 8 (1907) 658, in Zusammenhang, daß Platin, welches in eine Flamme oder kalte Flammengase gehalten worden ist, im Lichte negative Ladungen rasch verliert, und das ähnliche Verhalten von Elektroden elektrolytischer Zellen (Belichtung, Erhitzung und elektrolytisch abgeschiedener Sauerstoff zerstört die Empfindlichkeit rasch). Denn nach Traube (loc. cit.) bildet sich ja in der Flamme Wasserstoffperoxyd. Auch bei der Oxydation organischer Stoffe, welche mit Wasserstoffperoxydbildung verknüpft ist, macht sich die Strahlung geltend. Ferner wird nach Dony-Hénault, Physik. Zeitschr. 4 (1903) 416, das Ozon, wenn man es durch die Gegenwart bestimmter Substanzen (so bei der von Villard beobachteten Aktivierung des O_3 durch Aluminium) in Wasserstoffperoxyd verwandelt, erst mit dieser Umwandlung strahlungsfähig. Das Ozon als solches scheint im Gegenteil die Entladung von Platin, Kupfer und anderen Platten im Licht zu verzögern und wird von Hallwachs, Physik. Zeitschr. 5 (1904) 489, für die „*lichtelektrische Ermüdung*“ verantwortlich gemacht. Die Wirkung des Ozons sieht Hallwachs zum Teil in dessen Absorptionsfähigkeit der am stärksten lichtelektrisch wirksamen Strahlen. Ob es andererseits füglich möglich ist, die merkwürdigen Beobachtungen über die Radioaktivität des Ozons, welche wir Richarz, Schenck und Mihr verdanken, mit einer Umwandlung des Ozons in Wasserstoffperoxyd in Zusammenhang zu bringen, erscheint fraglich [vgl. Sitzungsber. d. Berl. Akad., 1903, 52, 1904, 2, 18; Ber. d. chem. Ges. 37 (1904) 3464].

Die nach Graetz, Ber. d. phys. Ges. 3 (1905) 78, möglicherweise mit einer Abspaltung freier O-Atome, Wasserstoffperoxyddämpfe, Wasserstoffmoleküle, Sauerstoffmoleküle, freier Hydroxylgruppen, Ozon [Verbindungen mit Sauerstoff und Stickstoff oder Wasserstoff und Stickstoff kommen nach Graetz (loc. cit.) nicht in Frage] in Zusammenhang stehende Strahlung des Wasserstoffperoxyds macht sich dann vor allem in einer wie Röntgenstrahlen durch mehrere Schichten von unechtem Blattgold hindurchgehenden Wirkung auf die photographische Platte geltend, und zwar ist die Empfindlichkeit der Platte gegenüber Wasserstoffperoxyd von derselben Größenordnung wie die Wirksamkeit des Platins auf Wasserstoffperoxyd, und wie der Nachweis des Natriums durch die Gelbfärbung der Flamme. Sie wird nur übertroffen durch die Geruchsempfindlichkeit für Äthylmercaptan. Wie Precht und Otsuki, Zeitsch. f. physik. Chem. 52 (1905) 236, fanden, wirken noch 0,7 · 10 g Wasserstoffperoxyd auf die photographische Platte (siehe die Literatur über diesen Gegenstand bei Birckenbach, Die Untersuchungsmethoden des Wasserstoffperoxyds, Band VII der Sammlung. Die

Beziehungen zur Wärme.

Von Duclaux¹⁾ ist der Einfluß, den Licht und Wärme auf die Oxydation organischer Verbindungen ausüben, einer vergleichenden

chemische Analyse, S. 34, 35). Man könnte vielleicht den merkwürdigen Tatsachen am besten durch die Vorstellung gerecht werden, daß sich das Wasserstoffperoxyd unter Absorption ultravioletter Strahlen bildet und unter Emission von ultraviolettem Licht wieder zersetzt, genauso wie Luther und Weigert, Zeitschrift f. physik. Chem. 53 (1905) 385; Weigert, Ber. d. chem. Ges. 42 (1909) 1783, annehmen, daß Anthrazen unter Lichtabsorption in Dianthrazen übergeht, während dieses sich unter Lichtemission in Anthrazen zurückverwandelt. Graetz hat auch an eine Rückbildung des Wasserstoffperoxyds in der von seiner Strahlung durchsetzten Atmosphäre gedacht, während Dony-Hénault annimmt, daß Wasserstoffperoxyd erst auf der Platte selbst entsteht. Man würde es dann bei der Wasserstoffperoxydbildung und Zersetzung mit einer umkehrbaren photochemischen Reaktion zu tun haben, bei welcher absorbiertes und emittiertes Licht äußerst kurzweilig ist. Der geringe Temperatureinfluß, der photochemischen Reaktionen eigentümlich ist [Goldberg, Zeitschr. f. physik. Chem. 41 (1902) 1], steht jedoch im Widerspruch zu dem Befund von Graetz, Physik. Zeitschr. (1904) 688, wonach bei den strahlungsartigen Erscheinungen des Wasserstoffperoxyds die Wärme eine wichtige Rolle spielt. [Auch Dony-Hénault, Trav. Inst. Solvay 6 (1903) Heft 1, betont den Einfluß der Temperatur auf die Radioaktivität des H_2O_2 .] Ferner ist hervorzuheben, daß eine neue Arbeit von Dombrowsky (Dissert. Leipzig 1908) wiederum für die Ansicht spricht, daß die „Strahlung“ des H_2O_2 stofflicher Natur sei. An Wirkungen der dunklen elektrischen Entladung sind vor allem die von Losanitsch und Jowitschitsch, Zeitschr. f. physik. Chem. (Ref.) 23, 561, ausgeführten Synthesen zu nennen. Diese Forscher erhielten aus Kohlenoxyd und Wasser Ameisensäure: $CO + H_2O = HCOOH$, aus Kohlensäure und Wasser Ameisensäure und Sauerstoff: $CO_2 + H_2O = HCOOH + O$, resp. Ameisensäure und Wasserstoffperoxyd; aus Kohlenoxyd und Wasserstoff Formaldehyd: $CO + H_2 = H-CH=O$; aus Kohlensäure und Methan Acetaldehyd und Aldol und viele andere Synthesen mehr. Auch wurde die Polymerisation der ungesättigten Kohlenwasserstoffe festgestellt. Ferner sind von Losanitsch, Ber. d. chem. Ges. 42 (1909) 4994, Zerfallsreaktionen studiert worden. Acetaldehyd zerfällt in Kohlenoxyd und Methan, Ameisensäure in Kohlenoxyd und Wasser, Äthyläther, Formaldehyd, Methan und Äthylen usw. Shenstone u. Priest, Journ. Chem. Soc. 63 (1898) 938, Shenstone u. Evans, Zeitschr. f. physik. Chem. (Ref.) 29 (1899) 168, zeigten, daß die dunkle elektrische Entladung Ozon und Stickstoffdioxyd zur Vereinigung bestimmt.

de Hemptinne, Zeitschr. f. physik. Chem. 22 (1897) 858, zerlegte unter dem Einfluß elektrischer Schwingungen Ammoniak zu Stickstoff und Wasserstoff (die Zersetzung beträgt 97%; die Rückbildung des Ammoniaks aus den Elementen 3%), Methylalkohol zu Kohlensäure, Kohlenoxyd, Wasserstoff, Methan; Äthylalkohol zu diesen Produkten und Äthan, Propylalkohol zu Propan, Propylaldehyd zu Kohlenoxyd und Äthan; Aceton zu Kohlenoxyd und Äthan; Ameisensäure zu Wasserstoff und Kohlensäure; Acetaldehyd zu Methan und

den Untersuchung unterworfen worden, die zu dem Ergebnis geführt hat, daß alle durch die Wärme beeinflussten Oxydationen auch durch Licht hervorgebracht, bzw. beschleunigt werden können, während eine Umkehrung dieser Beziehung nicht angängig ist; denn eine Reihe von Reaktionen ist für das Licht spezifisch¹⁴⁾.

Auch Gautier²⁾ hat die Unterschiede zwischen dem Einfluß

Kohlenoxyd; Essigsäure zu Äthylen und Sauerstoff. Der Polymerisation ungesättigter Kohlenwasserstoffe analog ist die Polymerisation des Kohlenoxyds zu einem noch nicht aufgeklärten Produkt; siehe darüber und über andere Wirkungen der stillen elektrischen Entladung: Schutzenberger, *Compt. rend.* 110 (1890) 560, 681, 889, 111 (1890) 14, Berthelot, *Ebenda* 110 (1890) 609, 684.

Endlich gebührt hierher die Erhöhung der Wirksamkeit des Chlors im Ozonsator. Kellner, *Engl. Patent* Nr. 22438 (1891); Derselbe, *D.R.P.* Nr. 67980 (1892), *Zeitschr. f. Elektrochem.* 8 (1902) 500, Ostwald, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 26 (1898) 331, hält nach den Kellnerschen Versuchen die Bildung einer neuen Modifikation des Chlors für möglich, was auch Ruß, *Ber. d. chem. Ges.* 38 (1905) 1810, neben der Annahme einer Zwischenverbindung von Chlor und Wasser ins Auge faßt. Eine aktive Chlormodifikation haben dagegen Bunsen und Roscoe, *Ann. d. Physik* [2] 10 (1857) 508, sowie Pringsheim, *Ebenda* [8] 32 (1887) 391, bei der Lichtbestrahlung (*loc. cit.* dieses Kapitel), und Foster, *Ber. d. chem. Ges.* 38 (1905) 1781, für den Einfluß der stillen Entladung abgelehnt. Wie bei der, wahrscheinlich auf gleicher Ursache wie bei der stillen Entladung (ultraviolette Strahlen) beruhenden Aktivierung des Chlors durch Licht sind durchaus nicht alle Versuche positiv verlaufen. Während die Versuche von Mellor, *Proc. Chem. Soc.* 20 (1878/74) 140, 196, Kellner (*loc. cit.*) und Ruß (*loc. cit.*) positiv sind, kann Vernon, *Chem. News* 63 (1891) 87, eine Veränderung von Chlor oder Brom unter dem Einfluß der stillen elektrischen Entladung nicht nachweisen, und zu ebenfalls negativen Resultaten gelangte Foster (*loc. cit.* diese Fußnote). Interessant ist, daß, wie Wiedemann und Schmidt, *Zeitschr. f. physik. Chem.* (Ref.) 19 (1896) 170, zeigten, regelmäßige elektrische Schwingungen mehr Ozon als unregelmäßige zu geben vermögen. Es ist dies eine Art Gegenstück zu dem merkwürdigen Befund, daß eine rasch intermittierende Belichtung einen viel geringeren Effekt besitzt, als dem Produkt. Intensität \times Gesamtdauer der Belichtung entspricht. Siehe Abney, *Chem. Zentralbl.* 1893 II, 409; Englisch, *Physik. Zeitschr.* 1 (1899) 47, *Archiv f. wiss. Photogr.* 1 (1899) 117; Schwarzschild, *Photogr. Korrespondenzbl.* 1899, 171. Englisch, *Habilitationschrift*, Halle 1901, erklärt die Erscheinung durch das Abklingen der durch jeden Lichtstoß veranlaßten Induktion, welche mit abnehmender Lichtintensität zunimmt.

¹³⁾ Siehe Bancroft, *Journ. physical Chem.* 12 (1908) 200, 318, 417

¹⁴⁾ Duclaux, *Compt. rend.* 104 (1887) 294.

¹⁵⁾ Nach Duclaux ist für diese Reaktionen eine Dislokation des ursprünglichen Moleküls charakteristisch, und bei Anwendung der verschiedensten Oxydationsmittel erhält man aus der nämlichen Substanz meist dieselben Produkte.

²⁾ Gautier, *Compt. rend.* 104 (1887) 1714.

von Wärme und Licht bei der Chlorierung aromatischer Verbindungen hervorgehoben¹⁾).

Die Lichtwirkung hängt aber bis zu einem gewissen Grade von der Wärme ab. Denn obgleich photochemische Reaktionen nur eine geringe Beeinflussbarkeit durch die Temperatur aufweisen²⁾, so hat doch Amato³⁾ gezeigt, daß das Licht nur oberhalb einer bestimmten, von der Natur der betreffenden Substanz abhängigen Temperaturgrenze chemische Umwandlungen bewerkstelligen kann. Unter 29° wirkt das Licht z. B. nicht mehr ein auf Phosphorwasserstoff, und auch Chlorknallgas sowie Chlorsilber vermögen sich bei tiefen Temperaturen nicht mehr im Lichte zu verändern.

Für das Chlorknallgas hat Pictet⁴⁾ gezeigt, daß es sich unter — 25° selbst durch intensivste Beleuchtung nicht mehr vereinigen läßt

Es hat jedoch die Auffassung viel Wahrscheinlichkeit für sich, daß die Reaktionen auch bei diesen tiefen Temperaturen vor sich gehen, aber so langsam, daß sie sich der gewöhnlichen Beobachtung entziehen⁵⁾. Diese Auffassung wird dadurch gestützt, daß es einer minutösen Untersuchung bisweilen gelingt, das Vorhandensein von Reaktionen weit unter der für dieselben angegebenen Temperaturgrenze noch nachzuweisen.

So konnten Dorn und Völlmer⁶⁾ bei — 80°, bei welcher Temperatur nach Pictet eine Wechselwirkung zwischen Natrium und Salzsäure nicht mehr stattfindet, einen Natriumgehalt der Salzsäure noch nachweisen⁷⁾.

Mit der Erhöhung der Temperatur steigt die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen durchschnittlich für je 10° um das Zwei- bis

¹⁾ Vgl. S. 405.

²⁾ Goldberg, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 41 (1902) 1

³⁾ Amato, *Gaz. chim. ital.* 14 (1884) 58.

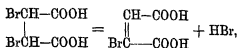
⁴⁾ Pictet, *Chem.-Ztg.* 19 (1895) 425.

⁵⁾ Katalysatoren vermögen natürlich auch bei tiefen Temperaturen reaktionsbeschleunigend zu wirken, wodurch eine katalytische Reaktion bei weit niedrigeren Temperaturen noch wahrnehmbar ist als die unkatalysierte. Noch bei — 190° konnte so de Hemptinne, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 27 (1898) 429, die Vereinigung des Knallgases in Gegenwart von Platin nachweisen.

⁶⁾ Dorn u. Völlmer, *Ann. d. Physik* [3] 60 (1897) 468.

⁷⁾ Die äußerste theoretische Grenze für das Vorhandensein chemischer Reaktionen wird natürlich durch den absoluten 0 Punkt — 273 gegeben [Bodenstein, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 30 (1899) 118]; denn mit dem Eilosenchen molekularen Bewegung fällt die Grundbedingung aller Reaktion, der molekulare Zusammenstoß, dahin.

Dreifache ihres Wertes an¹⁾. Die Größe dieses Einflusses erläutert van't Hoff²⁾ an dem Beispiel der Umwandlung der Dibrombernsteinsäure:



für welche Reaktion sich die aus folgender Tabelle ersichtliche Beziehung zur Temperatur ergeben hat:

Temperatur	k (Zeit in Minuten)
15°	0,0000967
40°	0,000868
50°	0,00249
60,2°	0,00654
70,1°	0,00169
80°	0,0046
89,4°	0,0156
101°	0,0818.

Dem Temperaturintervall von 86° entspricht demgemäß ein Geschwindigkeitszuwachs von 0,0000967 auf 0,0818, also eine Erhöhung der Geschwindigkeit um das 8000fache.

Für ein Temperaturintervall von 10° beträgt der Geschwindigkeitsquotient:

$$\frac{0,00249}{0,000868} = 2,88, \text{ wenn man z. B. die Werte von 40 und 50° zugrunde legt.}$$

Bei der starken Geschwindigkeitsvermehrung, welche eine Temperaturerhöhung nach dem vorausgegangenen verursacht, ist es begreiflich, daß auch bei katalytischen Reaktionen die Wärme als wichtiger, reaktionsbegünstigender Hilfsfaktor beteiligt ist³⁾, und zwar

¹⁾ Viel geringer (nur 1,2) ist der Anstieg pro 10° bei der Zersetzung des Arsenwasserstoffs [Kooj, vgl. van't Hoff, Studien zur chemischen Dynamik (1896) 138], und des Phosphorwasserstoffs [Kooj, Zeitschr. f. physik. Chem. 12 (1898) 155], was van't Hoff, Vorlesungen üb. theoret. u. physik. Chem. [1] (1901) 224, geneigt ist, der hohen Beobachtungstemperatur zuzuschreiben. [Eine wichtige Rolle spielte dieser Punkt in der Polemik Bodensteins mit Stock und Gutmann über die Zersetzung des Antimonwasserstoffs, siehe das Kapitel: Definition und Gesetze der Katalyse, S. 214, in welchem Kapitel sich auch die Formeln für die Beziehung zwischen Geschwindigkeitskonstante und Temperatur befinden, welche van't Hoff, Etudes de Dynamique chimique, Amsterdam 1884, und Arrhenius, Zeitschr. f. physik. Chem. 4 (1889) 226, vorgeschlagen haben.] Demgegenüber besitzt die Spaltung des Salizins durch Emulsin einen weit größeren Geschwindigkeitsquotienten pro 10°, und zwar 7,14 [Tammann, Zeitschr. f. physik. Chem. 18 (1895) 488].

²⁾ van't Hoff (loc. cit. vorige Fußnote), Vorlesungen, S. 228.

³⁾ Bei Fermenten geht freilich diese Reaktionsbegünstigung durch Temperatursteigerung nur bis zu einem von der Natur des Fermentes abhängigen Temperaturgrad. Wird dieses Temperaturoptimum überschritten, so geht das Ferment

kann sowohl eine Wärmezufuhr von außen wie eine Selbstbeschleunigung¹⁾ der Reaktion durch die Reaktionswärme²⁾ in Frage kommen³⁾.

rasch zugrunde. Vgl. demgegenüber die Abhandlung von Bastian, *Compt. rend.* 83 (1876) 159. Noch temperaturempfindlicher sind im allgemeinen die sog. Antienzyme, was mit der Auffassung, daß dieselben erweisenartige Spaltungsprodukte des Substrates sind, im Einklang wäre. Auf die ungleiche Temperaturempfindlichkeit von Enzym und Antienzym ist es zurückzuführen, daß die Wärme bisweilen in eigentümlicher Weise in derartige katalytische Reaktionen eingreift. Czapek, *Ber. d. bot. Ges.* 21 (1903) 243; *Zeitschr. f. physik. Chem. (Ref.)* 51 (1905) 246, hat z. B. beobachtet, daß das in geotropisch, hydro- und phototropisch gereizten Wurzelspitzen entstehende Antienzym, welches das Enzym zu inaktivieren vermag, das in ungereizten Wurzelspitzen die Oxydation der Homogentiansäure vermittelt, durch Temperaturerhöhung zerstört wird, so daß das Enzym wieder zur Wirkung gelangt. Auch bei den als Enzyme und Antienzyme zu betrachtenden Toxinen und Antitoxinen macht sich eine ungleiche Temperaturempfindlichkeit geltend. Aus einer ungiftigen Mischung von Schlangengift und Antivenin erhielt Calmette, *Ann. de l'inst. Pasteur* 8 (1894) 275; *Compt. rend.* 134 (1902) 1446, durch Erhitzen auf 68° eine giftige Lösung, wenn die Mischung, wie Martin und Cherry, *Proc. Royal Soc.* 63 (1898) 420, betonen, nicht länger als $\frac{1}{2}$ Stunde gestanden hatte, und aus dem nämlichen Grunde der größeren Widerstandsfähigkeit des Toxins gegenüber Temperaturerhöhung wird auch die Lösung des Toxins + Antitoxin des *Bacillus pyocyaneus* nach Wasseimann, *Zeitschr. f. Hyg. u. Infektionskrankh.* 22 (1896) 263, beim Kochen giftig. Dieselbe Zerstörung des Antitoxins durch Temperaturerhöhung beobachtete ferner Morgenroth, *Munch. med. Wochenschr.* 50 (1903) Nr. 2, bei seinen Versuchen mit Kobalysin und dessen Antitoxin.

¹⁾ Siehe auch Bredig und Epsteins Untersuchung über die Geschwindigkeit der chemischen Selbstheizung, *Zeitschr. f. anorg. Chem.* 42 (1904) 341; *Physik. Zentsch.* 5 (1904) 698.

²⁾ Auch die Wärme, die sich durch Kondensation und andere Umstände bildet, kann für die Reaktionsgeschwindigkeit von Bedeutung sein; so z. B. unter geeigneten Bedingungen die Wärme, welche beim Anfeuchten von Pulvern entsteht, und die nach Meißner, *Ann. d. Physik* [3] 29 (1886) 114, daher ruht, daß an der Berührungsoberfläche zwischen Pulver und Flüssigkeit physikalisch-chemische Wirkungen sich geltend machen, die zu einer Umwandlung von molekularer Energie in chemische führen (siehe über diesen Gegenstand: Martini, *Atti d. Reale Ist. Veneti di Sc.* [7] 8 (1897) 502, 9 (1898) 927, *Phil. Mag.* 44 (1897) 205, *Nuovo Cimento* [4] 7 (1898) 896, 9 (1899) 894, 10 (1899) 42, *Eicolini* Ebenda [4] 9 (1899) 110, 446), während Canton: die Wärmeentwicklung der kinetischen Energie der Flüssigkeitsmoleküle zuschreibt, die bei der Bildung einer Flüssigkeitsschicht auf fester Oberfläche disponibel wird.

³⁾ Carraia und Zoppellai, *Gaz. chim. ital* [1] 26 (1896) 483, haben allerdings bei ihrer Untersuchung über die Zersetzung von Schwefel- und Phosphorverbindungen durch Wasser nach einer Beziehung der Reaktionsgeschwindigkeit zur Wärmeentwicklung der Reaktion geforscht, aber mit negativem Resultat. Siehe auch die Arbeit von Pollitzin, *Ber. d. chem. Ges.* 18 (1885) 1592, über das Verhältnis der Bildungswärme der Salze zur Auflösungs geschwindigkeit

Schon bei dem Einfluß des Platins auf Knallgas sahen wir, daß sich, wie Davy zuerst gezeigt hat, das Metall zum Glühen erhitzt, und daß man diese natürlich im Sinne einer Reaktionsbeschleunigung wirkende Erhitzung sogar von verschiedener Seite für das Zustandekommen der Knallgasvereinigung verantwortlich gemacht hat¹⁾.

Auch bei anderen brennbaren Gasgemischen ist die katalytische Tätigkeit von einem Erglühen des Platins begleitet, eine Eigentümlichkeit, die sich, wie Doberainer bei seinem Feuerzeug, die moderne Technik bei den Gasselbstentzündern und den Holzbrandapparaten zunutze gemacht hat¹⁾.

Ferner hat Kestner²⁾ auf das nämliche Prinzip ein Heizverfahren gegründet, indem er die Reaktionswärme, welche bei der katalytischen Wirkung von Platinmohr³⁾ auf Methylalkohol entsteht, in einem geeignet konstruierten Ofen ausnutzt⁴⁾.

Weniger leicht kommen Metalle, die nicht der Platingruppe⁵⁾ angehören, zum Erglühen. Schon Schübler beschrieb hierhergehörige Versuche⁶⁾. Später hat Bellamy⁷⁾ gezeigt, daß schon schwach rotglühende Kupfer-, Silber- und Platinspiralen⁸⁾ in einem Gemisch von Azetylen⁹⁾ und Luft hellrotglühend werden und eine Detonation verursachen.

¹⁾ Siehe über diese Erklärung das Kapitel Die Theorien der Katalyse, S. 38, 39

²⁾ Kestner, D.R.P. vom 18. Juli 1907, Klasse 36b, Nr. 208967; Chemische Neueste Nachrichten (1908) Nr. 7, 118.

³⁾ Die Verbrennungstemperatur bei der katalytischen Wirkung von Platinasbest, Goldasbest usw. auf Kohlenwasserstoffe bestimmte Phillips, Zeitschr. f. anorg. Chem. 6 (1894) 218. Die Wärmeentwicklung bei der Zersetzung des Wasserstoffperoxyds durch Platinmohr maßen Favre und Silbermann, Ann. Chim. Phys. [8] 36 (1852) 72 (pro Gramm entwickelten Sauerstoff 1803 Kal.). Ähnliche Werte erhielt auch Berthelot, Ebenda [5] 6 (1876) 209, 21 (1881) 197. Bei Gegenwart von Braunstein bestimmte ferner Küssert, Natur und Schule (1903) 171, die Wärmeentwicklung des Wasserstoffperoxydzerfalls.

⁴⁾ Als weitere technische Anwendung der Einwirkung des Platins auf brennbare Gase ist die Benutzung dieses Metalls in den Automobilen zur Eliminierung der unangenehm riechenden Verbrennungsprodukte zu nennen.

⁵⁾ Vgl. auch die Untersuchung von Hodgkinson u. Lowndes, Chem. News 58 (1888) 187, 228.

⁶⁾ Loc. cit. historische Einleitung, S. 21.

⁷⁾ Bellamy, Compt. rend. 100 (1885) 1460.

⁸⁾ Der Versuch gelingt mit Eisenspiralen ebenfalls, aber weit schwieriger.

⁹⁾ Die entsprechende pyrogenetische Zersetzung des Äthylens in Wasserstoff, Kohlensäure und Kohle unter dem Einfluß glühender Rohren aus Porzellan und Glas, welche letztere leer und mit den verschiedensten Kontaktsubstanzen be-

Ferner kann Kohle, wie Hirn¹⁾ an dem Nachglühen einer verkohlten Stelle eines Weingeistlampendochtes beobachtete, durch Alkoholdämpfe im Glühen erhalten werden.

Zu erwähnen ist an dieser Stelle auch die von Bunte²⁾ im Anschluß an die von Killing³⁾ geäußerten Ansichten ausgearbeitete Theorie der Vorgänge im Auerbrenner⁴⁾, wonach sich das hohe Lichtemissionsvermögen durch eine lokale Temperatursteigerung erklären würde, die dadurch zustande kommt, daß die im Thoriumskelett vorhandenen Cerdioxydteilchen eine plötzliche Vereinigung der Flammengase verursachen⁵⁾. Le Chatelier und Boudouard⁶⁾, sowie Nernst und Bose⁷⁾ zeigten demgegenüber jedoch, daß ein Auerstrumpf das nämliche Lichtemissionsvermögen auch dann besitzt, wenn er in einer Atmosphäre von verbrannten Verbrennungsgasen erhitzt wird.

Daß umgekehrt auch die Eliminierung der Reaktionswärme bei katalytischen Prozessen von Bedeutung sein kann, nehmen Ramsay und Walker⁸⁾ an, indem sie die Tatsache, daß sich Körper nur bei Gegenwart fremder Substanz verbinden, darauf zurückführen, daß die verunreinigende Substanz einen Teil der Reaktionswärme absorbiert, wodurch der Zersetzung der entstehenden Verbindung vorgebeugt werde.

Während es sich bei den zuerst angeführten Beispielen meist um die Begünstigung einer Reaktion durch ihre eigene Reaktionswärmeentwicklung handelt, gibt es anderseits eine Anzahl katalytischer Vorgänge, die trotz des Katalysators so langsam verlaufen, daß sie erst bei mehr oder weniger hoher Temperatur über die Grenze des Wahrnehmbaren gelangen.

Eine hierhergehörige Reaktion ist die von Irving⁹⁾ studierte

schickt, zur Anwendung kamen, ist schon von Hecht und Vauquelin (loc. cit. historische Einleitung, S 20, Fußnote 4) zu Ende des 18. Jahrhunderts studiert worden. Umgekehrt gelangte Oslow, Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 40 (1908) 203, 554, 652, 659, 710, 796, 799, 800, 1588, 1590, 1596, und Ber. d. chem. Ges. 42 (1909) 898, aus CO und H₂ zum CH₄ = CH₄.

¹⁾ Hirn, Compt. rend. 106 (1888) 1784.

²⁾ Bunte, Journ. f. Gasbel. 41 (1898) 41, 47 (1904) 1011, Ber. d. chem. Ges. 31 (1898) 5

³⁾ Killing, Journ. f. Gasbel. 39 (1896) 697.

⁴⁾ Siehe dagegen Baur, Zeitsch. f. angew. Chem. 13 (1900) 1055.

⁵⁾ Siehe auch das Kapitel: Den katalytischen verwandte Erscheinungen, S. 248, 249

⁶⁾ Le Chatelier u. Boudouard, Compt. rend. 126 (1898) 1861

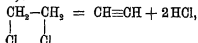
⁷⁾ Nernst u. Bose, Physik. Zeitschr. 1 (1899/1900) 291.

⁸⁾ Ramsay u. Walker, Nature 48 (1898) 267

⁹⁾ Irving, Chem. News 58 (1888) 153

Zersetzung des Leuchtgases durch glühenden Bimsstein, welcher Vorgang nach Irving ein Analogon darstellt zu der Graphitbildung des Urgebirges, indem sich der Graphit aus den Kohlenwasserstoffen der glühenden Erdatmosphäre abgeschieden haben soll.

Auf 800° erhitzter Bimsstein ist auch von Wigg¹⁾ zur Darstellung von Chlor aus Salzsäure benutzt worden. Zu nennen ist ferner die pyrogenetische Entschweflung des Leuchtgases, welche Scott²⁾ mittels rotglühendem Eisenoxyd und Redwood³⁾ mit Hilfe von glühenden Erdsulfaten durchgeführt hat⁴⁾, und die Darstellung von Leuchtgas durch Leiten von Kohlenwasserstoffdämpfen über geschmolzenes Blei⁵⁾, oder durch hocherhitzte, mit metallischen oder mineralischen Materialien beschickte Retorten⁶⁾, oder über glühende Kohlen⁷⁾. Auch die von v. Wilde⁸⁾ beobachtete Bildung von Acetylen und Salzsäure neben Kohlenstoff, Methan und Wasserstoff beim Durchleiten von Aethylenchlorid durch ein glühendes Porzellanrohr ist hier anzuführen⁹⁾:



sowie die von Swindells¹⁰⁾ patentierte Ammoniaksynthese, welche darauf beruht, daß man ein Gemenge von Luft und Wasserdampf über erhitzten Kohlenstoff leitet und den gebildeten Stickstoff und Wasserstoff vermittels erhitzter Tonstücke vereinigt. Komplizierter als diese Synthese ist die Entstehung des Harnstoffs aus Benzol, Ammoniak und Luft unter dem Einfluß des erhitzten Platins¹¹⁾. Offenbar entsteht zuerst Acetylen aus dem Benzol, da man auch aus Acetylen, Ammoniak und Luft Harnstoff unter den gleichen Umständen erhält. Außerdem bildet sich Ammoniumkarbonat, Nitrat und Nitrit.

¹⁾ Wigg, Patent vom 12. Mai 1873

²⁾ Scott, Engl. Patent vom 16. Januar 1873.

³⁾ Redwood, D.R.P. vom 2. Dezember 1877

⁴⁾ Siehe über Leuchtgasreinigung zur Entfernung von Ammoniak den Vorschlag von Eveleigh, Engl. Patent 1871, das Gas über Kupfer, Eisen oder Zinksulfat zu leiten.

⁵⁾ Bonneville, Patent vom 27. August 1875.

⁶⁾ Gill, Amerik. Patent vom 4. Juli 1876.

⁷⁾ Williams, Engl. Patent 1873; Harrison, Engl. Patent 1873

⁸⁾ v. Wilde, Ber. d. kgl. belg. Akad. [2] 19 (1865) Nr. 1.

⁹⁾ Siehe ferner v. Wilde, Ueber die Hydrierung des Acetylens und Aethylens unter dem Einfluß von Platinschwarz, Ebenda [2] 21 (1866) Nr. 1.

¹⁰⁾ Swindells, Engl. Patent vom 21. Juni 1876

¹¹⁾ Herroun, Proc. Chem. Soc 1 (1881) 471.

Derartige pyrogenetische Kontaktreaktionen, bei welchen im Gegensatz zu den rein pyrogenetischen Zersetzungen fremde Substanzen sowie die Gefäßwände als Katalysator fungieren, haben dann ferner besonders eingehend in der Gegenwart¹⁾ Ipatiew²⁾, sowie Sabatier und Senderens³⁾ behandelt, und zwar beschäftigt sich Ipatiew, wie auch Ehrenfeld⁴⁾ und Jahn⁵⁾, vor allem mit dem Zerfall des Aethylalkohols, während Sabatier und Senderens außerdem allgemein die Zersetzung primärer, sekundärer und tertiärer gesättigter und ungesättigter Fettalkohole sowie den Zerfall des Benzylalkohols bei Gegenwart verschiedener Kontaksubstanzen studiert haben⁶⁾.

Die Resultate, welche die verschiedenen Forscher bei der pyrogenetischen Alkoholzersetzung erhalten haben, sind, den verschiedenen

¹⁾ Wie in der historischen Einleitung bemerkt wurde, gehören pyrogenetische Kontaktreaktionen, die als direkte Vorläufer der Untersuchungen von Ipatiew, Berthelot, Sabatier und Senderens betrachtet werden können, zu den ältesten bekannten Katalysen.

²⁾ Ipatiew, Ber. d. chem. Ges. 34 (1901) 596, 8579, 35 (1902) 1047, 1057, 36 (1903) 1890, Sitzungsprotokolle d. russ. phys.-chem. Ges., April 1902, Chem.-Ztg. (Ref.); Journ. f. prakt. Chem. 67 (1903) 420, Bull. Soc. Chim. Paris 22 (1899) 260, 730, 26 (1902) 182, 293, 530, 32 (1904) 371, 498, 845; Ipatiew u. Huhn, Ebenda 32 (1904) 847; Ipatiew u. Tikhonsky, Ebenda 34 (1905) 1103; Ipatiew u. Schulmann, Ebenda 34 (1905) 1105; Ipatiew, Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 35 (1903) 592, Ipatiew u. Huhn, Ebenda 35 (1903) 603; Ipatiew u. Leontowisch, Ebenda 35 (1903) 606, Ipatiew u. Tikhonaky, Ebenda 36 (1904) 760; Ipatiew u. Leibine, Ebenda 36 (1904) 762; Ipatiew u. Schulmann, Ebenda 36 (1904) 764, 818; Ipatiew, Ebenda 39 (1907) 681, 698, Ipatiew u. Zdzitovecki, Ebenda 39 (1907) 897; Ipatiew, Ebenda 40 (1908) 1, 50, 51, 489, 491, Ipatiew, Jakovlev u. Rakitin, Ebenda 40 (1908) 494; Ipatiew u. Filipow, Ebenda 40 (1908) 500, Ipatiew, Ebenda 41 (1909) 760, 763; Ipatiew u. Verchovskij, Ebenda 41 (1909) 769, siehe ferner die Theorien der Katalyse.

³⁾ Sabatier u. Senderens, Compt. rend. 136 (1903) 738, 921, 983; siehe auch Sabatier u. Mailhe, Chem. Zeitschr. 14 (1907) 175, sowie Senderens, Chem.-Ztg. 81 (1907) 542; Bull. Soc. Chim. de France [4] 5 (1909) 905.

⁴⁾ Ehrenfeld, Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 67 (1903) 49.

⁵⁾ Jahn, Ber. d. chem. Ges. 13 (1880) 987, Monatsh. f. Chem. 1 (1880) 378, 675.

⁶⁾ In jüngster Zeit hat Orlow wichtige pyrogenetische Kontaktreaktionen (Oxydationen) veröffentlicht. So die Oxydation von Wasserstoff und Kohlenoxyd, welche Oxydationen unter selbsttätigem Erglühen der Kontaktmasse verlaufen: Orlow, Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 40 (1908) 554, 1129, 1588, 1590, 1596, 1604; Ber. d. chem. Ges. 42 (1909) 895; siehe auch Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 39 (1907) 855.

Bedingungen in bezug auf Temperatur und Kontaktkörper entsprechend, keineswegs einheitlich

Wie wir schon in der historischen Einleitung sahen, hat van Marum in seiner grundlegenden, aber, wie es scheint, von der modernen Literatur vergessenen Untersuchung über die Zersetzung des Wein- geistes durch Silber, Blei, Kupfer, Zinn, Zink, Wismut, Spießglanz, Kobalt und Braunstein, in Verfolgung einer Beobachtung von Priestley¹⁾ im Jahre 1796 festgestellt, daß sich bei hoher Temperatur unter dem Einfluß der erwähnten Substanzen „kohlenstoffhaltiges Wasserstoffgas“, „entzündbare Luft“, Wasserstoff und in einzelnen Fällen Kohlenstoff bildete. Ebenfalls noch im letzten Jahrzehnt des 18. Jahrhunderts konstatierten die Amsterdamer Physiker²⁾, daß sich aus dem Alkohol in einer mit Pfeifentrostücken beschickten glühenden Glasröhre das „olerzeugende Gas“ bildete, während in der leeren oder mit Kalk, Magnesia, „vegetabilischem Alkali“, Kohlenstoff oder Kaliumsulfat gefüllten Glasröhre statt des Aethylens ein anderes „kohlehaltiges Wasserstoffgas“ entstand.

Ein Zerfall des Alkohols in Wasser und Aethylen einerseits und Wasserstoff und Aldehyd andererseits stellte später Berthelot³⁾ bei über 500° infolge einer ausschließlichen Wärmewirkung fest⁴⁾.

Bei Gegenwart von Zink fand dann Jahn⁵⁾, daß der Alkoholzerfall bei 350° im Sinne der erstgenannten Zersetzungsart verläuft⁶⁾,

¹⁾ Priestley, Experiments and observations 3, 425, Birmingham 1790; siehe auch Priestley, Natur. Phil. 3, 146.

²⁾ Loc. cit. historische Einleitung, S 20; siehe ferner Deimann, Crells Chem. Ann. 2 (1795) 312, 340; Vauquelin, Fourcroy, Syst. des connass. chimiques 8, an IX, 155, Reichenbach, Schweiggers Journ. 61 (1831) 464 ff.; de Saussure, Journ. de Phys., April 1807.

³⁾ Berthelot, Ann. Chim. Phys. [3] 33 (1851) 295; Compt. rend. 50 (1860) 805; Ann. Chim. Pharm. 81, 108, 117; siehe auch die früheren Arbeiten von Reiset u. Millon, Ann. Chim. Phys. [3] 8 (1843) 290, Magnus, Ann. d. Physik [2] 27 (1838) 867, Marchand, Journ. f. prakt. Chem. 15 (1838) 7.

⁴⁾ Auch bei den von Löb, Ber. d. chem. Ges. 34 (1901) 415, Zetsch. f. Elektrochem. 7 (1901) 908, mit Hilfe glühender, elektrischer Widerstandsdrähte bewerkstelligten pyrogenetischen Reaktionen handelt es sich ausschließlich um Wärmewirkungen. Ein katalytischer Einfluß der Metalldrähte liegt nicht vor.

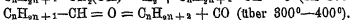
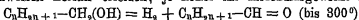
⁵⁾ Jahn, Ber. d. chem. Ges. 13 (1880) 987.

⁶⁾ Jahn stellte auch den glatten Zerfall des über dunkel rotglühenden Zinkstaub geleiteten Alkohols fest, welcher Zerfall der Gleichung entspricht. $C_2H_5OH = CH_4 + CO + H_2$. Methylalkohol liefert beim Ueberleiten über Zinkstaub CO und Wasserstoff, gemäß der Gleichung: $CH_3OH = CO + 2H_2$. Wird statt dessen Platin als Kontaktkörper verwendet, so bildet sich Formaldehyd $H-CH = O$,

während er bei 600° nach Ipatiew (loc. cit.) der letzteren entspricht, wenn Zink oder Eisen als Kontaktkörper fungierten. Auch bei dieser hohen Temperatur findet aber ein Zerfall in Aethylen und Wasser statt, wenn als Katalysator Graphit oder ausgeglühte Tonerde verwendet wird¹⁾.

Im Gegensatz zu Ipatiew's Annahme, daß der Aethylalkohol primär in Wasser und Aethylen zerfällt und erst sekundär durch Metalloxyde²⁾ in Aldehyd übergeführt wird, zeigen Sabatier und Senderens (loc. cit.) an Hand ihrer Versuche mit Kupfer³⁾, daß sich bis 300° primär fast ausschließlich Acetaldehyd und Wasserstoff bildet. Bei höherer Temperatur zerfällt dann der Aldehyd weiter in Methan und Kohlenoxyd.

Dasselbe Verhalten fanden die beiden französischen Forscher bei den höheren Homologen, welche letztere im allgemeinen umso weniger leicht den, den beiden folgenden Gleichungen entsprechenden stufenweisen Zerfall erleiden, je höher ihr Molekulargewicht ist⁴⁾:



Benzylalkohol, der in der ersten Stufe Benzaldehyd liefert, gibt durch weiteren Zerfall des Aldehyds: $C_6H_6 + CO$ und $C_6H_5CH_3 + CO_2$. Sekundäre Alkohole geben glatt Ketone und Wasserstoff, auch bei höherer Temperatur. Tertiäre Alkohole liefern bei niedriger Temperatur Aethylenkohlenwasserstoff und Wasser; bei höherer Temperatur dagegen scheiden sich Kohlenstoff und andere Nebenprodukte ab

offenbar durch Reaktion der Zersetzungsprodukte untereinander. Siehe Trillat, Engl. Patent Nr. 8575 (1895).

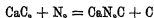
¹⁾ Dient gepulvertes Aluminium in glühendem Glasrohr als Kontaksubstanz, so entsteht außer Aethylen und Acetaldehyd das Divinyl $CH_2 = CH - CH = CH_2$ (Ipatiew). Auf einen Polymerisationsprozeß stieß gleichfalls Ehrenfeld bei der Verwendung von Magnesium. Ferner erhielt er unter anderen Temperaturbedingungen Wasserstoff, Methan und Kohlenoxyd (vgl. auch die Arbeit von Jahn, loc. cit.).

²⁾ Ipatiew nimmt die intermediäre Bildung von Oxyden an, da zur Oxydation ungeeignete Metalle sich als Kontaksubstanzen nicht bewahren. Siehe die dieser Ansicht entgegengesetzte im Kapitel: Die negative Katalyse, S. 811.

³⁾ In Gegenwart von Kobalt, Nickel und Platinschwamm verlaufen, besonders bei den homologen Alkoholen, Aldehydbildung und Weiterzerfall des Aldehyds nebeneinander.

⁴⁾ Nach Jahn bildet sich aus den höheren Alkoholen, Propyl-, Isopropyl- und Isobutylalkohol, das zugehörige Olefin und Wasserstoff, und in analoger Weise soll nach Claus und Kersten, Ber. d. chem. Ges. 9 (1876) 695, das Glycerin über Zinkstaub in Propylen zerfallen.

Allylkohol zerfällt infolge einer sofortigen Hydrogenisierung des wohl primär entstehenden Akroleins in Propylaldehyd. Ein dehydrogenisierender und ein hydrogenisierender Vorgang erfolgen also hier nacheinander unter dem Einfluß der nämlichen Metalle, was für Sabatier und Senderens' Hypothese spricht, daß bei der Alkoholdehydrogenisierung, geradeso wie bei den von ihnen eingehend studierten katalytischen Hydrierungen¹⁾ der verschiedensten Substanzen, Metallhydrürs intermediär als Zwischenreaktionskatalysatoren wirksam sind. An dieser Stelle möge noch die Reduktion des Kohlenoxyds und der Kohlensäure zu Methan erwähnt werden, welche Sabatier und Senderens mit Hilfe von Nickel und Kobalt durchgeführt haben; sie bildet eine Stufe bei der Synthese des Methans aus Kohlenstoff und Wasserstoff, welche Synthese M. Mayer in Gemeinschaft mit Henseling, Altmayer und Jacoby bewerkstelligt hat²⁾. Endlich kann zu den pyrogenetischen Kontaktreaktionen auch die Darstellung des Kalkstickstoffdüngers gerechnet werden, welche sich auf die Reaktion:



gründet. Diese bei 800° nur sehr langsam vor sich gehende Reaktion erfährt durch Chloride eine enorme Geschwindigkeitssteigerung³⁾, und zwar steigt nach Bredig, Fraenkel und Wilke⁴⁾

¹⁾ Sabatier u. Senderens, *Compt. rend.* 124 (1897) 616, 1358, 128 (1899) 1178, 132 (1901) 1254, 135 (1904) 278, 138 (1904) 457, 140 (1905) 482, Darzens, *Bull. Soc. Chim.* 33 (1905) 114; *Compt. rend.* 140 (1905) 152; *Ann. Chim. Phys.* [7] 7 (1896) 348; *Bull. Soc. Chim. Paris* 33 (1905) 114, 612, 35 (1906) 259; *Chem. Zetschr.* 14 (1907) 175, 20 (1907) 259; Sabatier, *Bull. Soc. Chim. de Belgique* 20 (1906) 18; Sabatier u. Mailhe, *Compt. rend.* 138 (1904) 188, 245, 140 (1905) 840, *Enklaar, Chem. Weekblad* 4 (1907) 322, Derselbe, *Journ. Soc. Chem. Ind.*, nach Mailhe (1907) 888, Sabatier u. Mailhe, *Bull. Soc. Chim. Paris* 35 (1906) 615; *Chem.-Ztg.* 31 (1907) 870, 477, 582, 542, 552, 32 (1907) 772, 818; Mailhe, *Chem. Zetschr.* 34, 462, *Compt. rend.* 140 (1905) 1691, 141 (1905) 113, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 12 (1906) 386; *Chem.-Ztg.* 31 (1907) 1088, 1096, 1117, 1158; Haller u. Martine, *Acad. des sc.* 48 (1905) 180, 1298; Brunel, *Compt. rend.* 137 (1903) 1268, 141 (1905) 1245; Moissan u. Moureu, *Compt. rend.* 122 (1896) 1240; Padoa, *Rend. Accad. dei Lincei* 1 (1906) 219.

²⁾ M. Mayer, Henseling, Altmayer u. Jacoby, *Journ. f. Gasbel.* 52 (1909) 166, 194, 288, 282, 305, 326; Mayer, *Habilitationschrift*, München 1909

³⁾ Polzeniusz, *Chem.-Ztg.* 31 (1907) 958.

⁴⁾ Bredig, Fraenkel u. Wilke, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 13 (1907) 69, 605; siehe ferner Foerster u. Jacoby, *Ebenda* 13 (1907) 101, Rudolphi, *Zeitschrift f. anorg. Chem.* 31 (1907) 955.

in derselben Reihe des periodischen Systems die katalytische Wirkung mit fallendem Atomgewicht des Salzmetails ¹⁾).

Einfluß des Druckes.

Den erwähnten Untersuchungen, welche gute Beispiele für die Aenderung der Reaktionsbahn mit der Natur des Katalysators ²⁾ abgeben, reihen sich diejenigen Ipatiew's ³⁾ an, bei welchen er sich nicht darauf beschränkt hat, Reaktionen zu untersuchen, bei denen katalytische und Wärmewirkungen allein beteiligt sind, sondern wo er als neues Moment noch den Druck ⁴⁾ hinzugefügt hat. Durch den Druck erfährt die Reaktionsgeschwindigkeit eine erhebliche Verminderung. Auch sind die Reaktionsprodukte komplizierter zusammengesetzt, und es gelang Ipatiew, Zwischenprodukte zu fassen und chemische Gleichgewichte zu ermitteln. Außer mit der Zersetzung des Alkohols und katalytischen Hydratationen aliphatischer und aromatischer Körper hat sich dieser Forscher auch mit der Verdrängung der Metalle aus wäßrigen Lösungen ihrer Salze beschäftigt.

Eine Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit durch die Anwendung hoher Drucke ⁵⁾ (bis 500 Atmosphären) fanden auch Röntgen ⁶⁾ und Rothmund ⁷⁾ bei der Rohrzuckerinversion, und zwar betrug die Verminderung 1% für 100 Atmosphären.

Dagegen konstatierte Henri ⁸⁾ bei der Inversion des Rohrzuckers durch Diastase bei 800 Atmosphären eine geringe Beschleunigung ⁹⁾

Röntgen war geneigt, den Einfluß des Druckes in einer

¹⁾ Untersucht wurden CaCl_2 , SrCl_2 , BaCl_2 , LiCl , NaCl , KCl .

²⁾ Siehe im Kapitel: Definition und Gesetze der Katalyse, S 175 ff.

³⁾ Ipatiew, Ber. d. chem. Ges. 37 (1904) 2961, 2986, 40 (1907) 1270, 1827, 42 (1909) 2078, 2089, 2092, 2097; Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 38 (1906) 75, 39 (1907) 681, 698, und loc. cit. S 426

⁴⁾ Bis 400 Atmosphären.

⁵⁾ Bei Anwendung niedriger Drucke (6 Atmosphären) war es van't Hoff bei dem Zerfall der Dibrombeinsteinssäure nicht möglich, eine Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeit zu konstatieren

⁶⁾ Röntgen, Ann. d. Physik [8] 45 (1892) 98.

⁷⁾ Rothmund, Zetschr. f. physik. Chem. 20 (1896) 168; Oefvers. K. Vetens. Akad. Förh. 53 (1896) 25.

⁸⁾ Henri, Compt. rend. de la Soc. de Biol., 22 März 1902

⁹⁾ Vgl. die Untersuchung von Beitz, Ueber den Einfluß komprimierter Luft auf Fermentationen, Compt. rend. 80 (1875) 1579; Ann. Chim. Physique [5] 7 (1876) 145.

Herabsetzung der elektrolytischen Dissoziation der katalysierenden Salzsäure zu suchen. Rothmund betonte jedoch demgegenüber, daß gerade umgekehrt durch Druck eine Vergrößerung der Dissoziationskonstanten bedingt sein muß, da der Dissoziationsvorgang mit einer Volumverminderung verknüpft ist. Er glaubt vielmehr, daß die Druckwirkung primär in einer Verschiebung des Gleichgewichtes zwischen aktivem und inaktivem Rohrzucker¹⁾ besteht, wodurch dann indirekt die Geschwindigkeit beeinflusst wird²⁾, eine Gleichgewichtsverschiebung durch Druck³⁾, wie sie sich auch bei der Fabrikation der Kontaktschwefelsäure⁴⁾ die Farbwerke vormals Meister,

¹⁾ Siehe Arrhenius' Hypothese in den ersten Kapiteln.

²⁾ Es ist jedoch gegenüber der Annahme, daß die Druckwirkung in einer Veränderung des hypothetischen aktiven Zustandes des Rohrzuckers besteht, der Einwand zu erheben, daß dann auch die fermentative Rohrzuckerinversion den nämlichen Sinn des Druckeinflusses erkennen lassen müßte. Henis (loc. cit.) hat aber bei der Diastaseinversion das Gegenteil festgestellt.

³⁾ Schroeder und Haenisch (D.R.P. Nr. 42215) empfehlen zur Verschiebung des Gleichgewichtes zugunsten des Schwefelsäureanhydrids gegenüber der schwefeligen Säure einen Druck von 2–3 Atmosphären. Siehe über das Gleichgewicht $\text{SO}_2 + \text{O} \rightleftharpoons \text{SO}_3$ auch d'Ans, Dissert. (1906); Brode, Zeitschr. f. angew. Chem. 15 (1902) 1081; Bodenstein u. Pohl, Zeitschr. f. Elektrochem. 11 (1905) 373, Kuster, Zeitschr. f. anorg. Chem. 42 (1904) 453.

⁴⁾ Knietsch, Ber. d. chem. Ges. 34 (1901) 4078; Opl, Chem.-Ztg. 29 (1905) 757; Winkler, Zeitschr. f. angew. Chem. 13 (1900) 781; Bodenstein, Zeitschr. f. Elektrochem. 9 (1902) 696; Chem.-Ztg. 26 (1902) 1075; siehe auch Derselbe, Ebenda 27 (1903) 653; Zeitschr. f. physik. Chem. 60 (1907) 1, 46; Bodenstein u. Pohl, Badische Anilin- und Sodafabrik, D.R.P. Nr. 140353 vom 24 März 1901; Chem. Zentralbl. 1902 I, 940; Neuendorf, Ebenda 1902 I, 504; D.R.P. Nr. 127846, Bodländer u. v. Koppen, Zeitschr. f. Elektrochem. 9 (1903) 559, 732, 787; siehe auch das Kapitel: Die Theorien der Katalyse, S. 80; siehe ferner Berl. Kongressber. (1903) 624, und die Abhandlung über die Bedeutung der Katalyse in der technischen Chemie, Erf. u. Erf. 31 (1904) Heft 26; Bodländer u. Conroy, Revue gen. d. Sciences (1902) 563; Chiaraviglio, Revue gen. Chim. pure et appl. 6 (1903) 5 April; Fischer, Inaug.-Dissert., Breslau 1907; Chem. Ztg. 31 (1907) 102; Haßler, Zeitschr. f. angew. Chem. 17 (1904) 1540; Monit. scient. (1905) 487; Jahresber. d. Chem. 1903, 345; Küster, Bull. Soc. Chim. Paris 34 (1905) 1080; Küster u. Franke, Zeitschr. f. anorg. Chem. 42 (1904) 453; Klenker-Doos, Zeitschr. f. angew. Chem. 14 (1901) 839, 840; Lunge u. Pollit, Ebenda 15 (1902) 1105; Lunge, Handbuch der Sodaindustrie, Braunschweig 1903, S. 800, 1000; Lunge u. Reinhardt, Zeitschr. f. angew. Chem. 18 (1905) 1041; Dissert. 1904; Lunge u. Berl, Zeitschr. f. angew. Chem. 18 (1905) 258; Zeitschr. f. anorg. Chem. 44 (1905) 267; Lunge, Zeitschr. f. angew. Chem. 18 (1905) 625; Messel, Ebenda 18 (1905) 238; Lunge, Ebenda 16 (1903) 689; Niedenfuhr, Ebenda 13 (1900) 960; Lunge, Ebenda 13 (1900) 80; Neumann, Chem.-Ztg., Rep. 31 (1907) 58; D.R.P. Nr. 187077 (1904), Nr. 188503

Lucius und Bruning in Höchst¹⁾ zunutze gemacht haben²⁾. Wie es sich beim Rohrzucker um eine Verminderung der Zahl aktiver Moleküle handeln würde, so könnte in anderen Fällen umgekehrt diese Zahl unter dem Einfluß des Druckes vermehrt und damit die Reaktionsgeschwindigkeit durch Erhöhung der treibenden Kraft gesteigert werden.

Als Beispiel hierfür erwähnt Rothmund die Methyl- und Aethylacetatkatalyse, welche unter 500 Atmosphären Druck mit einer um 20% vermehrten Geschwindigkeit verläuft³⁾, wenn als katalytisches Agens Salzsäure fungierte, und mit einer sogar um 36% erhöhten Geschwindigkeit, wenn die Spaltung durch Essigsäure beschleunigt wurde. Dieser Unterschied im Verhalten starker und schwacher Säuren rührt teilweise daher, daß, wie Bogojawlensky und Tam-

(1906); Wöhler u. Mahla, Ann. Chem. 81 (1852) 255; Aumann, Zeitschr. f. angew. Chem. 18 (1905) 97; Piria, Nuovo cimento 1 (1855); Blondeau, Compt. rend. 29 (1849) 405; Lunge, Ber. d. chem. Ges. 10 (1878) 1824; Winkler, Dinglers polyt. Journ. 218 (1875) 128, 223 (1877) 409; Scheurer-Kestner, Compt. rend. 99 (1884) 876; Lunge, Chem.-Ztg. 7 (1883) 29; Loew, Ber. d. chem. Ges. 23 (1890) 289; Russel u. Smith, Journ. Chem. Soc. 77 (1900) 340; Neumann, Chem. Ind. (1907) 568; Häußelmann, Chem.-Ztg. 26 (1902) 6; Rautel, Ahrens-Herz' Samml. chem. Vortr. 8 (1903) 287; Wright, Ber. d. chem. Ges. 16 (1883) 1448; Matignon, Trennoy, Urbain, Feige u. Verley, Journ. Soc. Chem. Ind. (1907) 1088; Holbling u. Ditz, D.R.P. Nr. 142144; Opl, Chem.-Ztg. 29 (1905) 757; Grillo, Ebenda 30 (1906) 269; Zeitschr. f. angew. Chem. 19 (1906) 712; Chem. Zeitschr. 25 (1906) 268; Lukas, Zeitschr. f. Elektrochem. 11 (1905) 457; Winteler, Chem.-Ztg. 30 (1906) 86; Hilbert, Ebenda 29 (1905) 408; Stone, Journ. Soc. Chem. Ind. 22 (1903) 350; Wilke, Journ. Soc. Chem. Ind. 25 (1906) 4; Lothar Wöhler, Zeitschr. f. Elektrochem. 12 (1906) 774; Lothar Wöhler, Foß u. Plüddemann, Ber. d. chem. Ges. 39 (1906) 3538; Wöhler u. König, Zeitschr. f. anorg. Chem. 46 (1905) 328. Siehe dann vor allem die gesamte Patentliteratur über das Kontaktverfahren der Schwefelsäurefabrikation. Aus Gründen des Raumes sei hier an Stelle der detaillierten Wiedergabe auf Lunges Handbuch der Sodaindustrie, 1909, verwiesen, sowie auf die Broschüre von Falciola, „La catalisi nelle industrie chimiche“, Neapel 1908, woselbst die von den verschiedenen Fabriken in Anwendung gekommenen Methoden ausführlich beschrieben sind.

¹⁾ Siehe das Verfahren dieser Fabrik in Lunges Handbuch der Sodaindustrie, 1908, S. 944.

²⁾ Ueber die Bedeutung des Druckes bei der Fabrikation des Schwefelsäureanhydrids siehe Bredig in Lunges Handbuch (loc. cit.) S. 947.

³⁾ Daß in diesem Fall nicht die durch den Druck bewirkte Dissoziationsvermehrung ausschlaggebend ist, schließt Rothmund (loc. cit.) aus der Beobachtung, daß die Einwirkung des Druckes nicht merklich verschieden ist, wenn man Chlorkalium zusetzt oder Säure und Esterkonzentration ändert.

mann¹⁾ gezeigt haben, der Dissoziationsgrad der Essigsäure pro 500° Druckerhöhung um 11%, derjenige einer 0,2normalen Salzsäure dagegen nur um 2% zunimmt, geradeso wie auch eine Steigerung des Binnendruckes infolge der Auflösung eines Salzes²⁾, die Azidität schwacher Säuren wie Essigsäure³⁾, Kohlensäure usw. bedeutend erhöht⁴⁾. Anlässlich der erwähnten merkwürdigen Beeinflussung katalytischer Reaktionen durch den Druck sei an die interessante Abhängigkeit vom Sauerstoffdruck erinnert, welche sich bei verschiedenen Prozessen herausgestellt hat.

Entgegen aller Erwartung hat eine Druckabnahme eine Begünstigung der Oxydation zur Folge beim Phosphor⁵⁾, Aldehyd⁶⁾, Arsen und Schwefel⁷⁾, sowie bei verschiedenen Gasen, bei welchen sich diese Oxydationsbegünstigung in einer Explosion manifestiert, die bei der Ausdehnung stattfindet.

In dieser Weise verhalten sich, mit Sauerstoff gemischt, der Phosphorwasserstoff⁸⁾, der Siliziumwasserstoff⁹⁾, der Wasserstoff¹⁰⁾, dessen Entzündungstemperatur in jener Mischung mit Sauerstoff,

¹⁾ Bogojawlensky u. Tammann, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 23 (1897) 13; Stern, *Ann. d. Physik* [3] 59 (1896) 652.

²⁾ Ueber den Binnendruck siehe z. B. Heydweiller, *Physik. Zeitschr.* 1 (1899) 114.

³⁾ So wird nach Speranski, *Zeitschr. f. physik. Chem.* (Ref.) 19 (1896) 89, die Rohrzuckerinversion durch Essigsäure und Milchsäure in Gegenwart von Kochsalz fast um das Doppelte vermehrt, und auf die Kohlensäure ist der Einfluß gelöster Salze, wie Szyzskowski (loc. cit.) zeigte, noch bei weitem größer. Bisweilen wirken die Salze wohl nicht bloß als Verstärker der Säuren reaktionsbeschleunigend. Bei der Beeinflussung der Lösungsgeschwindigkeit von Metallen in Säuren durch gelöste Salze kommt z. B. hauptsächlich eine Einwirkung auf die Lokalisations (siehe im folgenden) in Betracht, indem die gelösten Salze verunreinigend auf die sich lösenden Metalle wirken. Siehe auch die Untersuchung Bails, Ueber die Lösungsgeschwindigkeit von Zink in Säuren, *Journ. Chem. Soc.* 71 (1897) 641.

⁴⁾ Bogojawlensky und Tammann weisen darauf hin, daß bei 50 000 Atmosphären Druck alle Säuren und Basen gleich stark sein mußten.

⁵⁾ Loc. cit. Historische Einleitung, S. 18, sowie in den letzten Kapiteln S. 259, 313, Fußnote 1; siehe dort auch einige analoge Beispiele.

⁶⁾ Ewan, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 16 (1895) 840.

⁷⁾ Joubert, *Thèse sur la phosphorescence du phosphor*, Paris 1874.

⁸⁾ Houton de Labillardière, *Ann. Chim. Phys.* 16, 804; zitiert nach van't Hoff, Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie, 2. Aufl. 1 (1901) 289, siehe ferner van't Hoff, Studien zur chemischen Dynamik, 1896, van de Stadt, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 12 (1898) 322.

⁹⁾ Friedel u. Ladenburg, *Ann. Chim. Phys.* [4] 23 (1871) 430.

¹⁰⁾ Mitscherlich, *Ber. d. chem. Ges.* 26 (1893) 399.

welche dem Knallgas entspricht, von 620° auf 540° herabgesetzt wird, wenn der Druck von 760 auf 360 mm sinkt. Gegenüber der hemmenden Wirkung einer Druckerhöhung bei Verbindungen, welche der Sauerstoff eingeht, zeigte Pélabon¹⁾ beim Selen, daß die Vereinigung dieses Elementes mit Wasserstoff bei niedriger Temperatur durch eine Druckwirkung beschleunigt wird. Eine Begünstigung der Cyanbildung durch Druck, sowie durch Reibung zwischen Gasen und festen Stoffen, hat auch schon Newton²⁾ beobachtet³⁾.

Wo es sich um Druckwirkungen auf Reaktionen fester Körper handelt, die besonders von Spring⁴⁾ eingehend untersucht worden sind, ist von Spring und van't Hoff⁵⁾ auf den bestimmenden Einfluß des Volumens der neu zu bildenden Substanz hingewiesen worden, indem die Materie nach jenem Zustand strebt, der dem Volumen entspricht, welches man ihm aufzwingt.

Es wird sich daher durch Druck eine Verbindung aus ihren Bestandteilen bilden oder in diese zerfallen, je nachdem die Verbindung oder die Summe ihrer Komponenten das kleinere Volumen besitzt. Spring und van't Hoff verifizierten dies am Kupfercalciumacetat und am Hexahydrat des Arsentrisulfids, welche sich durch Druck, wie erwartet, zersetzen ließen⁶⁾. Während eine Temperaturerhöhung hier im selben Sinne wie der Druck tätig ist und also den Zerfall beschleunigt, wirken sich nach Spring⁷⁾ bei der Reaktion zwischen Baryumsulfat und Soda Kompression und Wärme entgegen,

¹⁾ Pélabon, Compt. rend. 119 (1894) 78

²⁾ Newton, Zeitschr. f. angew. Chem. 3 (1890) 178.

³⁾ Vgl. ferner die Abhandlungen von Wartha und Caillaud, Ueber den Einfluß des Druckes auf Verbrennungserscheinungen; Wartha, Journ. f. prakt. Chem. 14 (1876) 84; Caillaud, Ann. Chim. Physique 6 (1875) 429, und von Berthelot, Ueber den Einfluß des Druckes auf chemische Erscheinungen, Compt. rend. 84 (1877) 477; Bull. Soc. Chim. [Nouv. Ser.] 27 (1877) 347.

⁴⁾ Spring, Bull. Soc. Chim. [Nouv. Ser.] 44 (1885) 166; Bull. Acad. Belgique [3] 30 (1895) 199, Zeitschr. f. anorg. Chem. 10 (1895) 185; Bull. Soc. Chim. de Belgique 21 (1907) 91, siehe auch Specia, Sull' influenza della pressione nella formazione dell' anidrite, Atti d. Reale Accad. Torino 21 (1886) 913, Carey Lea, Sill. Journ. 46 (1893) 240; Meyers u. Braun, Phil. Mag. 44 (1897) 172.

⁵⁾ van't Hoff u. Spring, Zeitschr. f. physik. Chem. 1 (1887) 227; Spring, Zeitschr. f. anorg. Chem. 10 (1895) 185.

⁶⁾ Der entgegengesetzte Fall ist wohl bei der von Mittasch, Zeitschr. f. physik. Chem. 40 (1902) 1, 50 (1905) 618, studierten katalytischen Einflüssen sehr zuganglichen Bildung und Zersetzung des Nickelskohlenoxyds Ni(CO)_4 verwirklicht, da eine Druckerhöhung die Bildungsreaktion begünstigt.

⁷⁾ Spring, loc. cit.

und das nämliche Verhalten konstatierte J. A. Müller¹⁾ bei der Einwirkung von Chlorkalium auf käufliches kohlensaures Methylamin²⁾.

Auch die Kristallisation kann nicht unabhängig vom Druck erfolgen, da meist die Löslichkeit mit der Druckerhöhung³⁾ zunimmt⁴⁾. Eine geringe Druckveränderung besitzt dagegen keinen Einfluß auf die Kristallisation der Salze, wie Gay-Lussac⁵⁾, entgegen der unrichtigen älteren Ansicht, daß durch Verminderung des Luftdruckes die lösende Kraft des Wassers vermehrt werde, gezeigt hat. Die beobachtete Kristallisation wird nach Gay-Lussac durch Luftblasen ausgelöst⁶⁾ oder auch durch Berührung mit festen Körpern, wobei ein Glasstab sich wirksamer erweisen soll als ein Eisendraht⁷⁾.

Eine sehr interessante Druckwirkung stellten ferner Brédig

¹⁾ J. A. Müller, Bull. Soc. Chim. [Nouv. Ser.] 47 (1887) 379.

²⁾ Die Umwandlung des Chlorkaliums in das Bikarbonat vollzog sich unter den Versuchsbedingungen vollständig unter gewöhnlichem Druck bei 0°, während bei gewöhnlicher Temperatur ein Druck von drei Atmosphären nötig war. Siehe auch die Versuche von J. Traube, Verhandl. d. Ges. d. Naturforscher, Bremen 1890, S. 103, 1891, über die gleichzeitige Anwendung hohen Drucks und hoher Temperatur auf chemische Reaktionen.

³⁾ Siehe über den Einfluß des Druckes auf die Löslichkeit Favie, Compt. rend. 51 (1860) 287; Moeller, Ann. d. Physik [2] 117 (1862) 386; Sorby, Proc. Royal Soc. London 12 (1863) 538; Phil. Mag. [4] 27 (1864) 145; Braun, Zeitschrift f. physik. Chem. 1 (1887) 259; Ann. d. Physik [3] 30 (1887) 250. Eine direkte Methode zur exakten Löslichkeitsbestimmung bei hohen Drucken ist kurzlich von Cohen und Sinnige, Zeitschr. f. physik. Chem. 67 (1909) 432, ausgearbeitet worden.

⁴⁾ Eine Ausnahme bildet das sich unter Kontraktion lösende Chlorammonium, wie die Untersuchungen von Sorby, Phil. Mag. [4] 27 (1864) 145; Braun, Zeitschr. f. physik. Chem. 1 (1887) 259, und von Stackelberg, Ebenda 20 (1896) 387, gezeigt haben.

⁵⁾ Gay-Lussac, Ann. Chim. Phys. [1] 87 (1813) 225; siehe auch Schweigger, Beitr. z. Chem. u. Phys. 15 (1815) 157.

⁶⁾ Die auslösende Wirkung durch Gase hatte bei gasförmigen Körpern im selben Jahre schon Thénard festgestellt [Schweiggers Beitr. z. Chem. u. Phys. 7 (1813) 299].

⁷⁾ Schweigger, Schweiggers Beitr. z. Chem. u. Phys. 9 (1813) 79, siehe auch Desselbe, Ebenda 7 (1813) 304, glaubte, daß dies durch eine höhere Temperatur des Eisendrahtes bedingt sei; denn bei der Kristallisation der nämlichen Lösung in Glas- und Metallgefäßen findet er keinen Unterschied, was er auch als einen Beweis für die Annahme ansieht, daß die raschere Kristallisation in offenen Gefäßen [Geiger, Schweiggers Beitr. z. Chem. u. Phys. 15 (1815) 231, Davy, Elements of chemic philosophy, Thomson, System d. Chem., übersetzt von Wolff, 3. Abteil. 1, 255; siehe auch Riffaults Uebersetzung, 1809] auf einem Entweichen des „Wärmestoffs“ beruhe. Dieser sollte nach der herrschenden Ansicht mit dem Salz eine Verbindung bilden, welche das letztere der Kristallisation entzieht.

und Wilke¹⁾ bei der periodischen Wasserstoffperoxydzersetzung an Quecksilberoberflächen fest. Es zeigte sich, daß eine Druckverminderung, ebenso wie eine Belichtung, zugleich mit einer Beeinflussung des Potentials des Quecksilbers, die Schwingungsdauer verringert, und endlich haben Bredig und Spear²⁾ den Einfluß eines Sauerstoffdruckes³⁾ auf die Wasserstoffperoxydkatalyse der kolloidalen Metalle zum Gegenstand einer schönen Untersuchung gemacht.

Bisweilen läuft eine Druckwirkung auch auf eine Temperaturerhöhung hinaus, worauf sich das von Erman⁴⁾ und Bouvier Desmortiers⁵⁾ beschriebene pneumatische Feuerzeug gründet⁶⁾, sowie die von Biot⁷⁾ beobachtete und früher schon von Erman⁸⁾ ins Auge gefaßte Wasserbildung durch Kompression von Knallgas.

Ferner liegt bei der Beschleunigung, welche die Verzuckerung der Stärke nach Allihn⁹⁾ beim Erhitzen mit Schwefelsäure unter Druck erfährt, sowie bei der Inversion des Rohrzuckers und bei der Spaltung von Maltose, Milchzucker und Raffinose, welche Donath¹⁰⁾ mit Hilfe von Glycerin¹¹⁾ in einer Lintnerschen Druckflasche bei 120 bis 130° durchführte, der Erfolg nicht am Druck, sondern an der Möglichkeit, Temperaturen über Siedehitze zu erzielen, und ebenso handelt es sich bei der bei Schwefel- und Halogenbestimmungen nach Caius üblichen Zersetzung der organischen Substanz mit Salpetersäure im Bombenrohr, sowie bei der Arsenbestimmung, nicht um einen Einfluß des Druckes, sondern um eine reine Temperaturwirkung.

Neuerdings haben sich Cohen und Sinnige¹²⁾ eingehend mit dem Studium des Druckeinflusses auf chemische Reaktionen befaßt

¹⁾ Bredig u. Wilke, Verhandl. d. Heidelberger naturhist.-med. Vereins [N. F.] 8 (1904) 165.

²⁾ Bredig u. Spear, Dissert. (Spear), Heidelberg 1907; Chem.-Ztg. 31 (1907) 572.

³⁾ 1–200 Atmosphären.

⁴⁾ Erman, Ann. d. Physik 18 (1804) 240.

⁵⁾ Bouvier-Desmortiers, Journ. de Phys. août 1808; Ann. d. Physik 3 (1809) 228.

⁶⁾ Siehe darüber auch Gilbert, Ann. d. Physik 18 (1804) 407; Dumotiers, Ebenda 25 (1807) 118.

⁷⁾ Biot, Ann. d. Physik 20 (1805) 99.

⁸⁾ Erman, Ann. d. Physik 18 (1804) 248, 249.

⁹⁾ Allihn, Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 22 (1880) 46.

¹⁰⁾ Donath, Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 49 (1894) 546.

¹¹⁾ Donath ist der Ansicht, daß die Hydrolyse durch das aus dem Glycerinhydrat abgespaltene Wasser im Status nascentis bewirkt wird.

¹²⁾ Cohen u. Sinnige, Zeitschr. f. physik. Chem. 67 (1909) 1.

Elektrische Einflüsse.

Eine nicht geringere Bedeutung als den Wirkungen von Licht, Wärme und Druck bei katalytischen Reaktionen kommt den elektrischen Einflüssen zu. Schon um die Wende des 18. Jahrhunderts glaubte v. Arnim bei seinen „*Versuchen über die Wirkung der Kettenverbindungen auf die Beschleunigung¹⁾ des chemischen Prozesses*“²⁾ ein elektrisches Phänomen zu behandeln.

Den Begriff der „*Kontaktwirkung*“ hat schon v. Arnim geprägt, und deren Bedeutung für chemische Prozesse³⁾ ist ihm nicht entgangen. Zum Unterschied von Mitscherlich⁴⁾, dem die Fassung des Begriffes der „*Berührungswirkung*“ wie wir sahen (S. 48), zugeschrieben wird, sieht v. Arnim in der Kontaktwirkung eine elektrische Erscheinung und zweifelt nicht daran, daß diese die Veranlassung zur chemischen Veränderung bei sich berührenden Körpern ist⁵⁾.

v. Arnims Einteilung der Berührungswirkungen ergibt sich aus dem folgenden Satz:

„Die Wirkung der Berührung verschiedener Körper auf ihre Oxydation findet auch bei Nichtleitern, die Wirkung der Kettenverbindung nur zwischen Leitern der Elektrizität statt“⁶⁾

Als Beispiele führt v. Arnim den oxydationsbeschleunigenden Einfluß⁷⁾ an, den Schwefel auf Eisen ausüben soll, sowie die reizende Wirkung, welche der Schwefel nach v. Humboldt⁸⁾ bei dem Keimen der Samen geltend macht.

¹⁾ Wir finden also schon hier die Andeutung einer Reaktionsbeschleunigung, welche de Saussure zwei Jahrzehnte später bei einer typischen katalytischen Reaktion klar zum Ausdruck gebracht hat.

²⁾ Gilberts Journ. 5 (1800) 52.

³⁾ Speziell auf Oxydationen.

⁴⁾ Mitscherlich, Ann. d. Physik [2] 31 (1834) 281; siehe auch das Kapitel: Die Theorien der Katalyse, S. 48.

⁵⁾ Daß v. Arnim schon die Unveränderlichkeit des einen der beiden sich berührenden Stoffe auffiel, kann aus folgendem Satz geschlossen werden: „*Die Kettenverbindung und die Berührung wirken nicht nur oxydierend auf das oxydierbare Metall, sondern sie verhindern auch die Oxydation des weniger oxydierbaren*“.

⁶⁾ Die Kettenverbindung benötigt zur stärkeren Oxydation in Wasser nach v. Arnim noch der Gegenwart von Luft.

⁷⁾ Von diesem oxydationsbefördernden Einfluß des Schwefels nimmt v. Arnim an, daß er mit der Verwandtschaft zum Metall in Beziehung stehe.

⁸⁾ v. Humboldt, Aphorismen aus der chemischen Physiologie der Pflanzen, zitiert nach v. Arnim (loc. cit.).

Diese von v. Arnim angeführten Beobachtungen wird man heute kaum mehr mit elektrischen Erscheinungen in Beziehung bringen, ebenso wenig wie Döbereiners¹⁾ Ansicht: „*Daß alles Lebendigwerden der Samen und das Fortleben der aus diesen hervorgegangenen Pflanzen nichts anderes als ein galvanischer Prozeß sei, in welchem das Wasser die Hauptrolle²⁾ wie überall bei diesen spielt³⁾.*“

Dagegen liegt eine elektrische Wirkung vor bei der beschleunigten Amalgamation, welche nach Schweigger, Henkel, Vogel, Aikin und N. W. Fischer⁴⁾ die Metalle⁵⁾, selbst Platin, unter Mitwirkung des elektrischen Stromes erfahren⁶⁾, bei den Versuchen von Casamajor⁷⁾, welcher fand, daß gewisse Sorten Schwefeleisen, die von Säuren schwer angegriffen werden, sofort Schwefelwasserstoff entwickeln, wenn man sie auf flüssigem Zinkamalgam der Saurewirkung aussetzt, sowie bei den interessanten Untersuchungen E. Davys⁸⁾ über

¹⁾ Döbereiner, siehe Schweiggers Beitr. z. Chem. u. Phys. 4 (1812) 304.

²⁾ Mensel hat in einer Arbeit, betitelt: Ueber die Quellkraft der Rhodanate und die Quellung als Ursache fermentartiger Reaktionen (Gera 1886), der Vorstellung Ausdruck gegeben, daß die Quellung ein Analogon zu der Verdichtung von Gasen auf Metalloberflächen sei, und daß die Wasserschichten, welche sich um die Starkemolekularaggregate bilden, eine verstärkte Reaktionsfähigkeit besitzen, wodurch die fermentierende Wirkung tierischer Membranen nach Mensel zustande kommen soll. Quellungsbebegünstigend wirken vor allem Rhodanatlösungen 15–20%ige Rhodanatlösungen verkleinern schon bei gewöhnlicher Temperatur Stärke und koagulieren Eiweiß. Die Keimkraft pflanzlicher Samen vernichten die Rhodanate nach Mensel, weil sie außergewöhnliche Quellung veranlassen.

³⁾ Siehe auch Döbereiners Untersuchungen über die alkoholische Gärung in der historischen Einleitung, S. 25.

⁴⁾ Schweigger, siehe Schweiggers Beitr. z. Chem. u. Phys. 10 (1814) 368; Henkel, Kleine mineralogische und chemische Schriften 1 [2] Trakt 3, § 455; Vogel, Macquers Chemisches Wörterbuch, von Leonhardi herausgegeben, 5, 738, siehe auch Hildebrandts Enzyklopädie der Chemie, Teil 2, Heft 13, S. 1171, N. W. Fischer, Schweiggers Beitr. z. Chem. u. Phys. 12 (1814) 222.

⁵⁾ Ueber die Amalgamation des Zinks sagt Fischer, daß es sich im gewöhnlichen zwar leicht, aber nicht sehr schnell amalgamiere; daß aber eine momentane Berührung zur Amalgamation hinreichend sei, wenn man über das Quecksilber eine Säure (verdünnte Salzsäure) schichtet und einen Zinkstab durch die Säure hindurch in das Quecksilber steckt. Fischer hat, wie aus dem Angeführten folgt, das Vorhandensein einer Beschleunigung erkannt. Bei den magnetischen Metallen nimmt demgegenüber Schweigger (loc. cit.) an, daß sie nur in der galvanischen Kette amalgamierbar sind.

⁶⁾ Von modernen Arbeiten siehe über das Amalgamieren des Zinks in galvanischen Elementen. Caspari Zeitschr. f. physik. Chem. 30 (1899) 95.

⁷⁾ Casamajor, Chem. News 44 (1881) 44.

⁸⁾ E. Davy, siehe die Literatur in der historischen Einleitung, S. 29.

die Angreifbarkeit und den Schutz des Eisens in Seewasser ¹⁾. Davy führte das schnelle Rosten des Eisens auf einen elektrischen Einfluß zurück, hervorgebracht durch das an den Tonnen mit Kupfer verbundene Blei; denn diese Metalle waren auf Kosten des Eisens gut erhalten geblieben ²⁾. Nach Entfernen des Bleis rostete auch tatsächlich das Eisen nicht mehr.

Den entgegengesetzten Einfluß wie das Blei zeigte das Zink, indem es das Eisen vor dem Rosten schützte ³⁾, vorausgesetzt, daß sich die Metalle in direkter Berührung miteinander befanden ⁴⁾. Das Eisen als Metall oder Salzzusatz wirkt seinerseits als Schutzmittel für kupferne Gefäße beim Eindampfen von Alkalilauge und beim Betrieb des Natrondampfkessels ⁵⁾.

Seit jener klassischen Untersuchung Davys ist eine große Zahl ähnlicher Beobachtungen beschrieben und in ingenieürer Weise interpretiert worden ⁶⁾.

¹⁾ Neuerdings ist vom Marinodepartement der Vereinigten Staaten eine Untersuchung über die Haltbarkeit von Aluminiumplatten in Seewasser veranlaßt worden („Prometheus“ 1895, 254, 557), aus welcher hervorgeht, daß sowohl reines Aluminium wie seine Legierungen durch die Chloride des Seewassers angegriffen werden. Über die Lötbarkeitverhältnisse des Bleis in Salzlösungen ist ebenfalls eine große Anzahl Arbeiten erschienen.

²⁾ Ebenso wird bei der Einwirkung von Seewasser auf Eisenblech das Zinn auf Kosten des Eisens erhalten.

³⁾ Davy führt diese Schutzwirkung auf einen einfachen elektrischen Einfluß zwischen den beiden Metallen und der Flüssigkeit zurück. Der durch die Wasserzersetzung entstehende Sauerstoff geht an das Zink, und das gebildete Zinkoxyd soll sich dann zum Teil auf dem Eisen absetzen und dieses in ähnlicher Weise vor dem weiteren Angriff schützen, wie z. B. eine Schicht von dem neu gebildeten Chlorid bei der Lösung des Zinks in einer benzolischen Salzsäurelösung [Falk u. Waters, Amer. Chem. Journ. 31 (1904) 398].

⁴⁾ Eine andere Art von Schutzwirkung zeigt das Platin gegenüber dem auf ihm elektrolytisch niedergeschlagenen Zink, indem dieses sich durch Diffusion in das Platin vor dem Angriff der Säure schützt [Förster, Zeitschr. f. anorg. Chem. 10 (1895) 312, Naturw. Rundschau 9 (1894) 454].

⁵⁾ Honigsmann, D.R.P. Nr. 36482 (1885), N. 37916 (1886).

⁶⁾ Siehe auch die im vorigen Kapitel erwähnten verwandten Erscheinungen, z. B. die Vorgänge der Metallpassivierung, denen noch folgende Arbeiten anzureihen sind: Müller, Chem.-Ztg. 30 (1906) 922; Sackui, Zeitschr. f. Elektrochemie 12 (1906) 637; Zeitschr. f. physik. Chem. 54 (1906) 641; Chem.-Ztg. 30 (1906) 559, Heathcote, Zeitschr. f. physik. Chem. 37 (1901) 368; Chem. Ind. 26 (1907) 879; Lohnstein, Zeitschr. f. Elektrochem. 13 (1907) 613. Das Magnesium wird durch Kaliumbichromat nur „Lösungspassiv“; lost sich dagegen noch als Anode.

Mallet¹⁾ weist auf die besonders große Zerstörung hin, welche Guß- und Schmiedeeisen an den Flußmündungen erleiden, weil die Konzentrationsdifferenzen zu einer vermehrten Ausbildung von elektrischen Strömen führen. Ferner wächst die Zerstörung mit zunehmendem Salzgehalt des Wassers infolge der Vermehrung der Leitfähigkeit²⁾. Auch ist weder Messing noch Bronze imstande, das Eisen elektrochemisch zu schützen, da sich sowohl Kupfer als Zinn elektronegativer gegen Gußeisen verhalten³⁾.

Endlich erwähnt Mallet auch, daß der Graphitgehalt eines Gußeisens von Bedeutung ist für den Grad seiner Zerstörung⁴⁾. Es läßt sich diese reaktionsbegünstigende Wirkung des Graphits der im Gegensatz zum reinen Aluminium⁵⁾ heftigen Wasserzersetzung des Aluminiumkarbids⁶⁾, sowie der in unserer Zeit von Pinnow⁷⁾ gemachten Beobachtung vergleichen, daß Graphit die Reduktion aromatischer Nitrokörper mit Zinn und Salzsäure erleichtert, indem die Wasserstoffentwicklung durch die Verunreinigung des Metalls beschleunigt wird.

So löst sich ja bekanntlich das rohe, mit Blei, Arsen, Antimon und Cadmium verunreinigte Zink rasch in Säuren, das chemisch reine

¹⁾ Mallet, *Athenaeum* (1840) 968.

²⁾ Proportionalität zwischen der elektrischen Leitfähigkeit und der Auflösungsgeschwindigkeit von Metallen in Säuren betonten de la Rive und Kajander.

³⁾ Ueber den Schutz des Eisens gegen Rosten durch elektropositive Metalle siehe Newton, *Engl. Patent* (1871).

⁴⁾ Auch vom Eisen sind zerstörende Wirkungen bekannt. Praktisch von Bedeutung ist die freilich auf andere Ursache beruhende Zerstörung, welche imprägnierte Buchenschwellen an den Stellen erleiden, wo die Nägel eingelassen sind. Während Heinzeiling, *Konservierung des Holzes*, S. 153, die Tätigkeit saprophytischer Pilze für diese Zerstörung verantwortlich macht, führt Guttner, *Zeitsch. f. angew. Chem.* 4 (1891) 414, dieselbe darauf zurück, daß in Gegenwart von Eisen das Chlorzink zu Zinkoxyd und Salzsäure umgesetzt wird, welche letztere das Holz angreift.

⁵⁾ Beschleunigend auf die Wasserzersetzung durch Aluminium wirken auch Kaliumpermanganat [Schuyten, *Chem.-Ztg.* 20 (1896) 129] und Aluminiumchlorid [Gladstone u. Tribe, *Ber. d. chem. Ges.* 8 (1875) 830]. Auf dem die Wasserzersetzung begünstigenden Einfluß des Aluminiumchlorids beruht jedenfalls die versäuernde Wirkung, welche nach Hartmann und Gatteimann, *Ber. d. chem. Ges.* 25 (1892) 3531, Aluminiumchlorid auf Ester ausübt. Ferner fanden Gladstone u. Tribe, *Ebdenda* 9 (1876) 74, 1184, daß Aluminiumchlorid und andere Haloside des Aluminiums dieses Metall zur Aether- und Alkoholversetzung veranlassen, wobei jedoch das Aluminium mit den organischen Resten Verbindungen eingeht.

⁶⁾ *Compt. rend.* 119 (1894) 16.

⁷⁾ Pinnow, *Journ. f. prakt. Chem.* [N. F.] 63 (1901) 352, 65 (1902) 579.

dagegen äußerst langsam, weswegen man bei geichtlichen Arsenbestimmungen, für welche man nur ganz reines (arsenfreies) Zink gebrauchen darf, die Wasserstoffentwicklung durch Zusatz einer Spur Platinchlorid¹⁾ anregen muß²⁾. Denselben Dienst leistet nach Ball³⁾ ein Zusatz von Kobaltnitrat oder Nickelsalzen. Statt bei der Reduktion der Nitrokorper Graphit zuzugeben, kann man dieselben auch mit Hilfe von Legierungen⁴⁾ reduzieren, worauf Cohen und Ormandy⁵⁾ eine Bestimmungsmethode von Nitraten und Nitriten begründet haben. Sie verwendeten amalgamiertes Aluminium, während Gladstone und Tribe⁶⁾ zu demselben Zweck das Kupfer-Zinkpaar⁷⁾ in Anwendung brachten.

Zu ganz ähnlichen Resultaten wie Mallet sind auch die modernen Forscher gelangt. Ericson-Aurén⁸⁾ weist darauf hin, daß die Intensität der Lokalströme⁹⁾ steigt mit zunehmender Leitfähigkeit

¹⁾ Platinchlorid wirkt auch beschleunigend auf die Bildung von Zinkhydrioxyl beim Schütteln von Zinkamalgam mit Wasser (O Löw, Jahresber. d. Chem. 1870, 205).

²⁾ Hierher gehört auch die unter Wasserstoffentwicklung stattfindende Lösung des Bleis der Akkumulatoren, wenn die Schwefelsäure platinhaltig ist (Dolezalek, Theorie des Bleiakкумуляtors, 1901, S. 74).

³⁾ Ball, Chem. News 68 (1893) 184; Zeitsch. f. anal. Chem. 34 (1895) 449.

⁴⁾ Von Legierungen, welche sich bei Reduktionen bewährt haben, seien erwähnt diejenige zwischen Zinn und Aluminium (Riche, Chem. Zentralbl. 1895, 321), ferner das Natriumamalgam, welches Emil Fischer, Ber. d. chem. Ges. 22 (1889) 2204, 23 (1890) 373, bei den Reduktionen in der Zuckergruppe, v. Baeyer, Ebenda 25 (1892) 1033, Ann. Chem. 251 (1893) 290, beim Chinin und zur Reduktion der Phtalsäuren, und W. Wislicenus, Ber. d. chem. Ges. 24 (1891) 8416, 25 (1892) 2443, 27 (1894) 857, bei der Reduktion von Oxalessigester zu Äpfelsäureester, sowie von Phloroglucin zu Phloroglucin verwendet. Dagegen verhält sich das amalgamierte Eisen nach Casamayor, Jahresber. d. Chem. 1876, 281; Amer. Chem. Journ. 6 (1876) 450; Chem. News 34 (1876) 34, und Krouchkoll, Ber. d. chem. Ges. [Ref.] 17 (1884) 102, sehr ungünstig.

⁵⁾ Cohen u. Ormandy, Verhandl. d. British Association (1889) 550, Chem. Soc. Journ. 1890, 811, Ber. d. chem. Ges. 28 (1895) 1505, 1988.

⁶⁾ Gladstone u. Tribe, Ber. d. chem. Ges. 11 (1878) 1265, 16 (1883) 2489; Journ. Chem. Soc. London. 12 (1874) 208, 406.

⁷⁾ Siehe im folgenden.

⁸⁾ Ericson-Aurén u. Palmaer, Zeitsch. f. physik. Chem. 51 (1905) 95.

⁹⁾ Diese alte de la Rivesche Theorie der Lokalströme, durch deren Ausbildung die vermehrte Löslichkeit unedler Metalle zustande kommt, ist von Ericson-Aurén, Zeitsch. f. anorg. Chem. 27 (1901) 209, Zeitsch. f. physik. Chem. 39 (1901) 1, 43 (1903) 182, 51 (1905) 95, erfolgreich gegenüber der Ansicht von Brunner, Ebenda 51 (1905) 95, vertreten worden, nach welcher die Auflösung eines Metalls in Säuren im wesentlichen eine Diffusionserscheinung

des Wassers¹⁾, und Lewes²⁾ sieht in seiner Arbeit über Korrosion³⁾ und Verschleimung der stählernen und eisernen Schiffsplatten die Wirkung der Salze darin, daß sie Stromerreger bilden zwischen dem Eisen und den damit in Kontakt befindlichen Fremdmetallen⁴⁾ oder sogar zwischen Eisenpartien, die eine ungleiche Härte besitzen.

wäre. Daß Diffusion und Konvektion bei dem Lösungsvoorgang von Bedeutung sind, bestehtet übrigens Ericson-Aurén nicht; nur muß er diesen Faktoren nur eine sekundäre Rolle zu, ausgenommen bei jenen Metallen, die sich in Gegenwart eines Depolarisators (Luftsauerstoff) ohne Wasserstoffentwicklung lösen; siehe Sackm., Arbeiten a. d. kais. Gesundheitsamt 23 (1905), Paul, Ohlmüller, Heise u. Auerbach, Ebenda 23 (1905); Sebor, Chem.-Ztg. [Rep.] 29 (1905) 42. Gegen die Diffusionstheorie macht Ericson-Aurén geltend, daß es vorkommt, daß die Auflösungsgeschwindigkeit mit der Temperatur abnimmt, was bei einer Diffusionserscheinung nicht möglich wäre. Ferner ist die Auflösungsgeschwindigkeit von Natrium und Zink in Säuren verschieden, und verschiedenartig ist auch der Einfluß beigemengter Metalle, was beides im Falle einer reinen Diffusionserscheinung nicht möglich wäre. Zudem spricht das Auftreten einer Induktionszeit gegen Brunners Annahme. (Unter Induktionszeit, die durch Zusatz organischer Stoffe beträchtlich verlängert wird, versteht Ericson-Aurén die Zeit vom Moment der Berührung zwischen Zink und Säure bis zur Entwicklung der ersten Wasserstoffblase.) Vgl. auch die Kritik von Brunei und Tolloczko, Bull. de l'Acad. des sciences de Clacovie, Sitzung vom 12. Oktober 1903, S. 564, über die Abhandlung von Brunner. Auch Novac, Zeitsch. f. anorg. Chem. 47 (1905) 421, vertritt die Theorie der Lokalelemente. Die elektromotorische Kraft des entstehenden Lokalelementes, die Leitfähigkeit der Lösung und die Widerstandskapazität wurden nach Ericson-Aurén die Auflösungsgeschwindigkeit eines Metalls bestimmen:
$$R G = \frac{\text{Treibende Kraft}}{\text{Widerstand}}.$$

¹⁾ Auf die mit der Leitfähigkeitserhöhung Hand in Hand gehende Zunahme der Intensität der Lokalströme führen Ericson-Aurén und Palmaer, Zeitschr. f. physik. Chem. 51 (1905) 95, ferner die Beobachtung von Lemoine, Compt. rend. 129 (1899) 291, Tommasi, Bull. Soc. Chim. Paris [8] 21 (1899) 885; Mouraour, Compt. rend. 130 (1900) 140, und Kahlenberg, Journ. Amer. Chem. Soc. 25 (1903) 380, zu, daß Magnesium, das mit reinem Wasser kaum zu reagieren vermag, zu lebhafter Wasserzersetzung angeregt wird, wenn in demselben Salze der Alkali oder Erdalkalimetalle gelöst sind.

²⁾ Lewes, Chem. News 59 (1889) 197. Ueber die Bedeutung des im Wasser gelösten Sauerstoffs für die Zerstörung siehe Fischer, Chemische Technologie des Wassers, S. 210 u. 325.

³⁾ Siehe über die Korrosion des Eisens auch Whitney, Journ. Amer. Chem. Soc. 25 (1903) 394.

⁴⁾ Da auch Kohle mit dem Eisen ein „Metallpaar“ (siehe im folgenden) bildet, das eine Zerstörung des Eisens im Gefolge hat [siehe den Einfluß eines Graphitgehaltes des Eisens, auf welchen Mallet (loc. cit.) aufmerksam gemacht hat], so muß bei der Anlage von Kohlenräumen, besonders bei Kriegsschiffen, auf diesen Punkt geachtet werden.

Daher wird ein aus Schweiß- oder Puddelleisen bestehender Dampfkessel stärker angegriffen, wenn seine Rohre aus Gußeisen statt aus Schweißisen bestehen¹⁾

Wie Mallet den zerstörenden Einfluß des gegen Gußeisen elektronegativen Kupfers und Zinks betont, so geschieht dies in einer vor einigen Jahren erschienenen Arbeit auch von Burgeß²⁾, der außerdem die schädigende Wirkung von Silber und Platin sowie des elektronegativen Eisenoxyds hervorhebt³⁾.

Wie das Eisen verhalten sich eine Reihe anderer Metalle, wenn sie mit Körpern in Berührung kommen, denen gegenüber sie als positive Elektrode fungieren.

Max Müller⁴⁾ zeigte, daß von Zinkblech gefertigte Fallrohren einer auffälligen Zerstörung anheimfielen, als sie Wasser aufnehmen mußten, welches von einem kupfernen Dache tropfte. Zum Teil hängen die im vorigen erwähnten Erscheinungen zusammen mit der Bildung eines sog. Metallpaares⁵⁾ oder „aktivierten“ Metalles, worunter H. Wislicenus⁶⁾ Metallkombinationen von großer Aktivität versteht, welche ein Mittelding repräsentieren zwischen homogenen Legierungen, resp. „Metallverbindungen“ und echten galvanischen Elementen.

Während bei letzteren die Verbindung der Metalle durch einen Leiter zweiter Klasse hergestellt wird, dürfen bei einem Metallpaar die Metalle nicht durch eine Flüssigkeit getrennt werden⁷⁾. Vielmehr wird die Wirkung der Kombination nach Gladstone und Tribe⁸⁾ schon durch die dünnste Wasserschicht zwischen den Metallen verhindert. Nur bei innigster molekularer Berührung⁹⁾ der in eine

¹⁾ Es möge hier erwähnt sein, daß Bell, Engl. Patent vom 30. Oktober 1875, die rasche Zerstörung des inneren Ueberzuges der rotierenden Puddelöfen der Gegenwart von Silizium im Roheisen zuschreibt, da dieses bei der Puddling-operation zu Kieselsäure werde, welche das Eisenoxyd angreift. Bell hat daher die Oxydation des Siliziums durch ein Luftgebläse vorgeschlagen.

²⁾ Burgess, Electrochemical Industry 3 (1905) 332, 334

³⁾ Das Eisen wird daher weit weniger von Säuren angegriffen, wenn seine Oberfläche vollständig rein ist

⁴⁾ Max Müller, Zeitschr. f. angew. Chem. 1 (1888) 240.

⁵⁾ Vgl. damit v. Arnims „Kettenverbindung“ (loc. cit.).

⁶⁾ Wislicenus, Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 54 (1896) 18

⁷⁾ Wislicenus warnt davor, die bei der Aktivierung der Metalle vorliegende katalytische Erscheinung mit dem Prozeß im galvanischen Element zu identifizieren; man könnte die Aktivierung „höchstens als eine Umkehrung dieser Anordnung“ betrachten.

⁸⁾ Gladstone u. Tribe, Ber. d. chem. Ges. 5 (1872) 337.

⁹⁾ Das katalysierende Metall muß daher so beschaffen sein, daß es fest am

Flüssigkeit¹⁾ tauchenden Metalle kommt die Aktivierung zustande, welche bei zwei oder mehr sich berührenden Metallen immer nur das elektropositivste erleidet, während das weniger elektropositive²⁾ als echter Katalysator fungiert.

Während bei den galvanischen Elementen die Potentialdifferenz zwischen Metall und Elektrolyt die Hauptrolle spielt, handelt es sich bei den aktivierten Metallen, bei welchen ein elektrischer Strom nach Wislicenus nicht entsteht, im wesentlichen um die Potentiale³⁾

positiven Metalle haften kann. Das geschmeidige Quecksilber ist daher besonders gut geeignet, andere Metalle zu „aktivieren“. Am günstigsten ist es nach Wislicenus, wenn möglichst viele doppelte Berührungspunkte zwischen den Metallen bestehen, wenn also die Oberfläche nur stellenweise gereinigt ist.

¹⁾ Bisweilen ist ein Elektrolytzusatz zum Wasser vorteilhaft, wie bei der Zinkstaubreduktionsmethode von Wohl, Ber. d. chem. Ges. 27 (1894), 1432. Gewöhnlich kann man jedoch den Elektrolytzusatz entbehren.

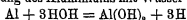
²⁾ Neumann, Zeitschr. f. physik. Chem. 14 (1894) 229, hat die folgende elektrochemische Spannungsreihe aufgestellt: Mg, Al, Mn, Zn, Cd, Th, Fe, Co, Ni, Pb, H, Bi, As, Sb, Sn, Cu, Hg, Ag, Pd, Pb, Au. Vor dem Magnesium kommen noch die Alkalimetalle.

³⁾ Es sei hier erinnert an eine Arbeit von Ochs, Ueber Oxydations- und Reduktionsketten, nebst einem Beitrag zur Sauerstoffkatalyse der schwefligen Säure, Zeitschr. f. physik. Chem. (Ref.) 19 (1896) 187; Ochs, Inaug.-Dissert., Göttingen 1899, welcher die Wirksamkeit von Katalysatoren in einer Aenderung des chemischen und damit auch des elektrischen Potentials erblickt. Sowohl das oxydierende Wasserstoffperoxyd, wie die reduzierende schweflige Säure sollen beim Zusatz der katalysierenden Metallsalze ein Ansteigen des positiven resp. negativen Potentials erkennen lassen. Bei der Oxydation von schwefliger Säure durch Luft in Gegenwart von Eisenoxydsulfat würde sich nach Ochs der Vorgang in folgender Weise präsentieren. Die Luft vermag sowohl schweflige Säure als Ferrosalz zu oxydieren; sind aber beide Stoffe nebeneinander zugegen, so oxydiert sie wegen der größeren Potentialdifferenz das Ferrosalz. Schweflige Säure vermag sowohl von Luft als von Ferrosalz oxydiert zu werden; bei Gegenwart beider ist es jedoch das letztere, durch welches sie oxydiert wird, da wiederum die größere Potentialdifferenz maßgebend ist, welche letztere immer einen schnelleren Reaktionsverlauf bedingt. Siehe über den Zusammenhang zwischen elektromotorischer Kraft und Katalyse: Bingham, Ist. venet. scienze, lettere et arti, 29. Juli 1905; Gaz. chim. ital. 36 (1905) I, 187. Der Gesamtvorgang in Gegenwart des Katalysators würde demnach durch die Gleichung gegeben sein: Ferrosalz + Luft \rightarrow Ferrisalz + SO₂ \rightarrow Ferrosalz. Eine Erhöhung des Potentials in Gegenwart der Oxydation von Bromion durch Chlorsäure katalysierenden Vanadinsalze beobachtete auch Luthi, Zeitschr. f. Elektrochem. 13 (1907) 487; siehe ferner Zeitschr. f. physik. Chem. 46 (1908) 777, in der Kette Pt, ClO₃H + Vd⁺, ZnSO₄, Zn. Die aktivierende Wirkung der Vanadinsalze, siehe auch Luther u. Rutter, Zeitschr. f. anorg. Chem. 54 (1907) 1, beruht darauf, daß sie Chlorsäure zu Chlordioxyd reduzieren, dem ein intensiveres Oxydationsvermögen zukommt als der Chlorsäure.

der Metalle¹⁾. Die Kombination eines katalysierenden negativeren Metalls mit einem positiven hat für das letztere ähnliche Folgen wie seine Verwendung als Anode in einem Stromkreis, wodurch die elektrolytische Lösungstension des betreffenden Metalls stark erhöht wird. Die Beispiele dieser Art von Katalyse sind ungemein zahlreich.

So steigert das Quecksilber die Reaktionsfähigkeit des Aluminiums erheblich, und die Aktivität des „Aluminiumamalgams“ gegenüber Sauerstoff ist schon lange bekannt²⁾.

Eine Spur Quecksilber vermag nach Wislicenus und Kaufmann³⁾ die Umsetzung des Aluminiums mit Wasser nach der Gleichung:



erheblich zu steigern, die glatte Reduktion von aromatischen Nitrokörpern⁴⁾ zu Aminen, von Oxalessigester in Äpfelsäureester, von Benzophenon zu Benzhydrol, von Azoverbindungen zu Hydrazokörpern usw. zu veranlassen.

Ferner gelang es Hirst und Cohen⁵⁾ mit Hilfe des Al(Hg)-

Eine scheinbare Erhöhung des Potentials wird endlich durch salpetrige Säure erzielt, wenn man dieselbe zu verdünnter Salpetersäure setzt, bevor der Maximalwert erreicht ist. Ihle, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 19 (1896) 577, hat jedoch gezeigt, daß die salpetrige Säure in Wirklichkeit das Potential der Salpetersäure herabsetzt (Harnstoff erhöht das Potential der Salpetersäure durch Zerstörung der salpetrigen Säure), daß aber salpetrige Säure, indem sie die Oxydationsgeschwindigkeit der Salpetersäure erhöht, die Zeit bis zur Erreichung des Maximalwertes stark abkürzt (Letzteres wird bei der reinen Salpetersäure erst nach sehr langer Zeit erreicht). Im Grove-Element hängt die elektromotorische Kraft sowohl vom Potential als von der Oxydationsgeschwindigkeit der Salpetersäure ab. Siehe auch über den Einfluß, welchen die Verunreinigungen des Kupfers auf dessen Reaktion mit Salpetersäure ausüben: Stausbie, *Journ. Soc. Chem. Ind.* 25 (1906) 45.

¹⁾ Je weiter die Elemente in der Spannungsreihe voneinander abstehen, desto größer ist die Potentialdifferenz, welche eine Kombination (+ AlAu -) an ihren heterogenen Enden gegenüber der Flüssigkeit besitzt.

²⁾ Joule, *Chem. Soc. Journ.* 1 (1862) 378, Carillet, *Compt. rend.* 44 (1857) 1250; Tissier, *Ebenda* 49 (1859) 54, siehe ferner Cossa, *Zeitschr. f. Chem.* 13 (1870) 380, 400; vgl. auch Henze, *Dinglers polyt. Journ.* 227 (1878) 277, *Ber. d. chem. Ges.* 11 (1878) 671, Erdmann, *Ann. d. Physik* [3] 48 (1893) 750; *Ber. d. chem. Ges.* [Ref.] 26 (1893) 139, Mylius u. Rose, *Zeitschr. f. Inst.* 13 (1893) Mkiz. Siehe ferner das Kapitel: Den katalytischen verwandte Erscheinungen, S. 232.

³⁾ Wislicenus u. Kaufmann, *Ber. d. chem. Ges.* 28 (1895) 1324.

⁴⁾ Nach Wislicenus (loc. cit.) liegt hier eine allgemeine Darstellungsmethode der Hydroxylamine vor.

⁵⁾ Hirst u. Cohen, *Chem. News* 72 (1895) 57.

Paares die Kondensation von Benzylchlorid und Chloroform mit Benzol durchzuführen, und Lieben¹⁾ reduzierte mit Hilfe desselben Paares wie auch mit dem von Ballo²⁾ als Reduktionsmittel vorgeschlagenen platinieren Magnesium die Kohlensäure zu Aldehyd. Auch zeigte Vigouroux³⁾, daß Spuren metallischer Verunreinigungen auf die Verbindung des Aluminiums mit Silizium von Einfluß sind.

Eine ebenfalls sehr beträchtliche Reaktionsfähigkeit besitzt das Cu(Zn)-Paar⁴⁾, dessen wasserzersetzende Wirkung schon Buff⁵⁾ beobachtete. Gladstone und Tribe⁶⁾, sowie Thoipe⁷⁾ u. a. reduzierten mit Hilfe des durch Zink aktivierten Kupfers Nitrate⁸⁾, Stickoxyde, Chlorate⁹⁾, arsenige Säure, schweflige Säure, Indigo und Nitrobenzol, substituierten Halogen durch Wasserstoff in aliphatischen Chloriden usw. Analog wirkt das Eisen-Kupferpaar, welches Ulsch¹⁰⁾ zur Salpetersäurebestimmung benutzt hat.

Als weitere Beispiele sind zu nennen das Magnesium, welches in durch Gold aktiviertem Zustand das Wasser stürmisch zu zersetzen vermag, der Wasserstoff¹¹⁾, welcher vom Platin, Palladium usw. bei

¹⁾ Lieben, *Monatsh f Chem* 16 (1895) 211.

²⁾ Ballo, *Ber. d. chem. Ges* 16 (1883) 694.

³⁾ Vigouroux, *Compt rend* 141 (1905) 951.

⁴⁾ Das Kupfer-Zinkpaar wird durch Behandeln von Zinkfolie mit einer etwa 1%igen Kupfersulfatlösung dargestellt [siehe *Chem. News* 27 (1878) 108].

⁵⁾ Buff, *Ber. d. chem. Ges* 5 (1872) 299, 11 (1878) 400.

⁶⁾ Gladstone u Tribe, *Ber. d. chem. Ges* 5 (1872) 237, 1265, 6 (1878) 200, 453, 1153, 1550, und die folgenden Arbeiten in den *Ber. d. chem. Ges.* bis (1888) 2488; *Journ Chem. Soc. London* 11 (1873) Juli u. Oktober, 12 (1874) 208, 406, 615, 13 (1875) 508, 822, 14 (1876) N^o 2, [81/82] 15 (1877) 561.

⁷⁾ Thoipe, *Ber. d. chem. Ges* 6 (1873) 270.

⁸⁾ Leeds, *Zeitschr. f. anal. Chem.* 17 (1878) 282, bestimmte so die Salpetersäure durch Reduktion derselben zu Ammoniak. Er ließ das Kupfer-Zinkpaar in neutraler oder alkalischer Lösung einwirken.

⁹⁾ Chlorate, wie auch Perchlorate haben Thoipe und Eccles, *Journ. Chem. Soc. London* [N. F.] 14 (1876) 856, mit Hilfe des Kupfer-Zinkpaares zu Chlorkalium reduziert.

¹⁰⁾ Ulsch, *Zeitschr. f. anal. Chem.* 31 (1892) 392.

¹¹⁾ Berthelot, *Bull. Soc. Chim.* [2] 28 (1877) 496; Böttger, *Ebenda* [Nouv. Ser.] 19/20 (1878) 1896; Gladstone u. Tribe, *Chem. News* 37 (1878) 68; Cooke, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 3 (1889) 240; Saytzeff u. Kolbe, *loc. cit.*; Hautefeuille, zitiert nach Arndt, *Ueber die technische Anwendung der physikalischen Chemie*, Berlin 1907; Dumoulin, *Jahresber. d. Chem.* 1851, 321; Paal u. Amberger, *Ber. d. chem. Ges.* 38 (1905) 1406, 1888, 1894, 1898, 2414, Paal, *Ebenda* 40 (1907) 2201, 2209, und *loc. cit.* im Kapitel: Die Theorien der Katalyse.

der Okklusion aktiviert wird, sowie die Selbstentzündung des mit Kalium kombinierten Antimons an der Luft¹⁾. Endlich sieht Wislicenus (loc. cit.) auch in der gewöhnlichen Sauerstoffaktivierung²⁾ durch Phosphor usw., sowie in der halogenübertragenden Wirkung von Jod und Phosphor³⁾ eine hierhergehörige Erscheinung.

Daß die Halogenüberträger als echte Katalysatoren fungieren, indem sie ihre Wirkung ausüben ohne selbst eine Veränderung zu erleiden, zeigte Page⁴⁾. Derselbe konstatierte auch die Zunahme der Wirkung mit der zugesetzten Katalysatormenge; eine Proportio-

lyse, S 65 ff.; Tommasi, Ist. Lomb. [2] 11 (1878) 11; Ber. d. chem. Ges 11 (1878) 811; Thomaswerke, D.R.P. Nr 157287 (1908); Haßler, Jahrb. f. Elektrochemie 1903, 660; siehe auch Haber u. van Oordt, Zetsch. f. anorg. Chem. 43 (1905) 111, 44 (1905) 341, Grassi, Gaz. chim. ital. 36 (1906) 501; Dohereiner, Ann. d. Physik 72 (1822) 193; Meyer, Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 13 (1871) 120, 14 (1876) 124, 15 (1877) 1.

¹⁾ Als Pyrophore eignen sich infolge einer Oxydationsbegünstigung auch andere Legierungen des Antimons. Krieger hat z. B. kürzlich Legierungen des Antimons und Eisens mit oder ohne Zusatz von Leichtmetallen als Pyrophore patentieren lassen (D.R.P. Kl. 78 f, Nr. 215695 vom 22. Dezember 1908 und vom 28. Oktober 1909).

²⁾ Siehe außer den im Kapitel: Den katalytischen verwandte Erscheinungen, S 246, 280 u. a. a. O. angeführten Arbeiten über Autoxydation Job, Compt. rend 144 (1907) 1044; Chem.-Ztg 31 (1907) 571; Billeter, Arch. Naturph. [4] 17 (1904) 486, siehe auch Russel, Journ. Chem. Soc. London 83 (1902) 1262; Bone u. Wheeler, Chem. News 83 (1903) 1074, 88 (1903) 283, Betti, Gaz. chim. ital. 36 (1906) II, 427, Hofman u. Hiendlmaier, Ber. d. chem. Ges. 39 (1906) 3184; Engler, Ebenda 37 (1904) 3268, 3274.

³⁾ Analog wirken, Halogen übertragend, Eisenchlorid, Thalliumchlorid, Molybdänpentachlorid, Tonerdehydrat, Alaun, Antimonhalogenverbindungen usw. Croß u. Cohen, Proc. Soc. Chem. 23 (1907) 326, 24 (1908) 15; Quecksilberoxyd. Weselaky, Ann. Chem. 174 (1874) 379; siehe ferner außer den in den folgenden Fußnoten zitierten Literatur: Keppeler, Jannasch, Hinterschirch u. Naphthal, Ber. d. chem. Ges. 31 (1898) 1186, 1710, 1714; Bugaeszky, Zetsch. f. physik. Chem. 42 (1908) 545, Goldschmidt u. Ingebrechtsen, Ebenda 48 (1904) 435, Goldschmidt u. Larsen, Ebenda 48 (1904) 424; Thomas, Chem. Zeitschr. 9 (1907) 100, Holdermann, Ber. d. chem. Ges. 39 (1906) 1250; Hell u. Mühlhause, Ebenda 10 (1877) 2102, 11 (1878) 241; Warren, de la Rue u. Muller (Ref.), S. 427 des Supplements der Enzyklopädie von Guaireschi (Katalyse, S 361); Walker, Zeitschr. f. physik. Chem. 4 (1889) 324.

⁴⁾ Page, Ann. Chem. 225 (1884) 196. Vgl. auch die Arbeit von Scheufelen, Ueber Eisenverbindungen als Bromüberträger, Ann. Chem. 231 (1885) 152, und diejenige von Lothar Meyer, Ueber Eisenchlorid als Jodüberträger, Ebenda 231 (1885) 195.

nalität, welche jedoch später Goldschmidt¹⁾ bei der Chlorierung des Nitrobenzols in Gegenwart von Eisenchlorid, Zinnchlorid und Aluminiumchlorid nicht bestätigen konnte.

Nach Willgerodt²⁾ erweisen sich solche Metalle von hohem Atomgewicht als Halogenüberträger, welche höhere Chlorstufen besitzen. Dementsprechend bildet sich nach Slator³⁾ bei der Chlorierung des Benzols in Gegenwart von Jod das Jodtrichlorid, und die Geschwindigkeit der Chlorierung, wie auch der Bromierung, erfolgt proportional dem Quadrat der Konzentration dieser Verbindung, vorausgesetzt, daß nicht Wasser reaktionshemmend eingreift, indem es den Ueberträger zersetzt⁴⁾.

Die Zwischenbildung von Jodchlor- und Jodbromverbindungen machen auch die Versuche von Bruner⁵⁾ wahrscheinlich, welcher bei der Bromierung des Benzols eine bedeutend schnellere Reaktion bei Zusatz von fertig gebildetem JBr auffand, als bei Zusatz von Jod

¹⁾ Goldschmidt, loc. cit. S. 447, Fußnote 3.

²⁾ Willgerodt, Journ. f. prakt. Chem. [2] 33 (1886) 155, 59 (1899) 198; Ber. d. chem. Ges. 27 (1894) 592 u. 1903.

³⁾ Slator, Zeitschr. f. physik. Chem. 45 (1903) 513.

⁴⁾ Ueber die hemmende bzw. nach Gutmann, Ann. Chem. 299 (1898) 207. die verzögernde Wirkung des Wassers, sowie den bei anderen Reaktionen beschleunigenden Einfluß von Wasserspuren handeln die folgenden Arbeiten: Cowper, Trans. Chem. Soc. (1876); Alexejeff, Ber. d. chem. Ges. 19 (1886) 812, siehe auch 18 (1885) 2898; Shenstone u. Cundall, Trans. Chem. Soc. (1887); Pringsheim, Ann. d. Physik [3] 32 (1887) 421; Baker, Phil. Trans. 179 (1888) A, 571; Journ. Chem. Soc. 65 (1894) 611, 81 (1902) 400; Chem. News 69 (1894) 270, Cohen, Ebenda 54 (1887) 102, Dixon, Phil. Trans. 175 (1884) 2. Part, 617, 629, Journ. Chem. Soc. 40 (1886) 94, Mellor u. Russel, Ebenda 81 (1872) 1272; Hughes u. Wilson, Phil. Mag. 33 (1892) 471, 34 (1892) 117, Hughes, Ebenda 35 (1893) 581, Zeitschr. f. physik. Chem. 12 (1898) 396; Holt u. Sims, Trans. Chem. Soc. (1894), Veley, Eb. abstr. (1892) 410; Moissan, Compt. rend. 139 (1899) 799, Ann. Chim. Phys. [8 ser.] 6 (1905) 323; Veley, Journ. Soc. Chem. Ind. 10 (1892) 206, Mellor, Journ. physical Chem. 7 (1903) 557, Perman, Chem. News 88 (1903) 197, Lobry de Bruyn u. Steger, Zeitschr. f. physik. Chem. 49 (1904) 333, 336; Cordier, Monatsb. f. Chem. 21 (1905) 184, Dunstan, Jovet u. Goulding, Journ. Chem. Soc. 87 (1905) 1548, Richarz, Physik. Zeitschr. 6 (1905) 1, Bredig u. Fiaenkel, Ber. d. chem. Ges. 33 (1906) 278, 1756; Goldschmidt u. Sunde, Ebenda 39 (1906) 711; Zeitschr. f. Elektrochem. 12 (1906) 432; Rohland, Chem. Zentralbl. 1906, 808, Wanklyn, Chem. News 20 (1876) 271; siehe ferner das Kapitel: Die negative Katalyse, S. 247 ff. und die dort verzeichnete Literatur.

⁵⁾ Bruner, Anz. d. Akad. d. Wiss. 37 (1900) 29, 38 (1901) 22, 39 (1902) 181.

und Biom für sich. Bei der Bromierung von Phenolen und Anilinen findet der nämliche Forscher außerdem einen Parallelismus zwischen der elektrolitischen Dissoziation¹⁾ dieser Stoffe und der Reaktionsgeschwindigkeit²⁾.

Was die Wirkungsart der Halogenüberträger anbetrifft, so hat Slator (loc. cit.) bei der Chlorierung des Benzols in Gegenwart von Jodtrichlorid gleichzeitig Addition und Substitution beobachtet und ist der Ansicht, daß beide Vorgänge miteinander gekoppelt sind³⁾.

Den bisher angeführten Beispielen einer Beteiligung elektrischer Faktoren bei katalytischen Reaktionen lassen sich noch eine Anzahl anderer anreihen.

Von jenen zahllosen Fällen abgesehen, wo der elektrische Strom Oxydations-, Reduktionsprozesse usw. bewirkt⁴⁾, infolge des Auftretens der elektrolitischen Zersetzungsprodukte an den Elektroden⁵⁾,

¹⁾ Es sei an dieser Stelle erwähnt, daß Armstrong, Chem. News 67 (1893) 286; Nature 48 (1893) 267, jede chemische Vereinigung als eine umgekehrte Elektrolyse betrachtet, eine Ansicht, die Ramsay und Walker, Nature 48 (1893) 267, entgegengehalten haben, daß man aus dem Umstand, daß der elektrische Strom verbindend wirken könne, noch nicht schließen dürfe, daß jede chemische Reaktion ein elektrischer Vorgang sei. Vgl. über Katalyse und Elektrolyse Ostwald, Jahrb. f. Elektrochem 1904, 408.

²⁾ In der ersten Brunnerschen Arbeit findet sich eine Uebersicht über katalytische Phänomene mit besonderer Berücksichtigung der Abhängigkeit von der Katalysatorkonzentration.

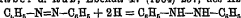
³⁾ Vgl. das Kapitel: Den katalytischen verwandte Erscheinungen, S. 244, 265. Siehe ferner Kaufler, Zeitschr. f. physik. Chem. 55 (1906) 502; Rakowski, Ebenda 57 (1906) 321. Ein analytisch wichtiges Beispiel einer solchen gekoppelten Reaktion ist die zur Verminderung der Umkehrbarkeit des Vorgangs notwendige Entfernung des Jods durch salzsaures Hydrazin bei der Reduktion der Aizenmaue zu arseniger Säure mittels Jodwasserstoff [Eble, Zeitschr. f. anorg. Chem. 47 (1905) 380; zitiert nach Donath, Schwefelwasserstoffersatz, 1909, S. 51].

1. $2\text{H}_3\text{AsO}_4 + 4\text{HJ} = 2\text{H}_3\text{AsO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{J}$

2. $4\text{J} + \text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2 = 2\text{N} + 4\text{HJ} + 2\text{HCl}$



⁴⁾ Z. B. die Reduktion des Nitrobenzols, Haber, Zeitschr. f. physik. Chem. 32 (1900) 193; Haber u. Ruß, Ebenda 47 (1904) 257, des Azobenzols:



[Farup, Ebenda 54 (1906) 231 usw.] Siehe ferner auch die Arbeit von Goldschmidt, Zeitschr. f. Elektrochem. 7 (1900) 263, Referat über den Vortrag, gehalten auf der Hauptversammlung der deutschen elektrochemischen Gesellschaft, Zurich 1900; Malz, Dissert., Heidelberg 1900; Sichling, Dissert., Heidelberg 1903.

⁵⁾ Bei den hier besprochenen Fällen handelt es sich nur um ruhende Elektroden. Welche Bedeutung einer Bewegung der Elektroden auf die Abscheidungs-

kommt es nicht selten vor, daß ein elektrolytischer Prozeß durch katalytische Einflüsse von seiten der Elektroden kompliziert wird, oder daß sogar ein scheinbar elektrolytischer Vorgang sich als eine katalytisch beschleunigte Reaktion entpuppt.

Thatcher¹⁾ fand z. B. bei der elektrolytischen Oxydation von Natriumthiosulfat unter Anwendung von Platinelektroden, in bezug auf die Hauptreaktion²⁾ $S_2O_3'' \rightarrow S_4O_6''$, daß der Elektrodenvorgang eine katalytisch beschleunigte Reaktion zwischen Sauerstoff und S_2O_3'' ist³⁾.

Der auf der Elektrode sich abspielende Vorgang besteht in einer Entladung des O'' oder der HO' -Ionen unter Regeneration von O_2 ⁴⁾

verhältnisse metallischer Niederschläge zukommt, und wie die bei rotierenden Elektroden bis zum zehnfachen Betrage gesteigerte Stromdichte eine Abkürzung der elektrolytischen Methoden mit sich bringt, darüber handelt ausführlich der von A. Fischer abgefaßte Band IV/V über elektroanalytische Schnellmethoden in der Sammlung: Die chemische Analyse.

¹⁾ Thatcher, Zeitschr. f. physik. Chem. 47 (1904) 641

²⁾ In sauren und alkalischen Lösungen entstehen durch sekundäre Vorgänge Nebenprodukte, und zwar SO_4'' bei saurer, S_2O_6'' bei alkalischer Reaktion der Lösung.

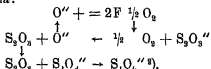
³⁾ $2S_2O_3'' + \frac{1}{2} O_2 = S_4O_6'' + O''$

⁴⁾ Der Sauerstoff kann auch von einer anodischen Wasserstoffperoxydbildung herrühren; siehe Haber u. Grinberg, Zeitschr. f. anorg. Chem. 18 (1898) 87. Auch Pissarjewsky, Ebenda 37 (1902) 841, beobachtete die intermediäre Wasserstoffperoxydbildung und deren quantitative Beziehung zur entwickelten Sauerstoffmenge bei der Beuhrung von platinisiertem Platin oder Enzymen mit den Lösungen übersaurer Salze. Nach Mumm, Zeitschr. f. physik. Chem. 59 (1907) 459, wäre sogar die intermediäre elektrolytische Bildung von Wasserstoffperoxyd H_2O_2 in Betracht zu ziehen. In seiner Arbeit: Die Kathode einer Zersetzungszelle als Antioxydator bei Antioxydationsvorgängen spricht Mumm, Ebenda 59 (1907) 492, feiner die Ansicht aus, daß alle Oxydationen in wässriger Lösung durch HO - oder OOH' -Ionen, hervorgegangen aus der Dissoziation des Wasserstofftrioxyds ($HOOOH \rightleftharpoons HO + OOH'$), bewirkt werden. Das Wasserstofftrioxyd soll sich an dem mit Sauerstoff beladenen Platinblech in Gegenwart von Wasserstoff bilden. Siehe Mumm's Arbeit über: Die Anode einer elektrolytischen Zersetzungszelle als Akzeptor bei Antioxydationsvorgängen, Zeitschr. f. physik. Chem. 59 (1907) 497. Originell ist die Ansicht Mumm's, daß die Wirkung des Katalysators darin besteht, daß er den Zerfall des Wasserstoffperoxyds nach $OH' + HO'$ begünstigt, resp. die Umwandlung des nach $H + OOH'$ dissoziierten Bruchteils in $HO' + HO'$ beschleunigt, eine Umwandlung, die auch durch den galvanischen Strom erzwingen werden soll, wenn man das als Katalysator wirkende Platinblech zur Anode einer elektrolytischen Zersetzungszelle macht. Bei Antioxydationen kann nach Mumm der Antioxydator durch die Kathode, der Akzeptor durch die Anode einer Zersetzungszelle vertreten werden. Siehe über die Ansichten von Mumm (deren Einbürgerung die gewagte Annahme, daß das ausgesprochen negativste Ion, das

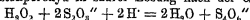
und dieser von den Platinelektroden ¹⁾ okkludierte Sauerstoff oxydiert neue Mengen von S_2O_3'' zu S_4O_6'' .

Nach Thatcher liegt hier ein Fall von Uebertragungskatalyse vor, worin O-Ion oder O_2 den Katalysator repräsentiert.

Der den Elektrodenvorgang wiedergebende Kreisprozeß entspricht folgendem Schema:



Wie bei der von Abel ²⁾ studierten Oxydation des Thiosulfats durch Wasserstoffperoxyd in saurer Lösung nach der Gleichung:



ein Zusatz von J^- -Ion beschleunigend wirkt ³⁾, so fand Thatcher für die vollständige Oxydation $S_2O_3'' \rightarrow S_4O_6''$ den Zusatz eines Jodids von Einfluß. Bei Jodkaliumzusatz ergab sich, daß die Oxydation bei einer um 60 Millivolt niedrigeren Anodenspannung beginnt ⁴⁾. Auch andere Zusätze haben einen Einfluß erkennen lassen.

Vor allem hat sich der Vorgang, wie derjenige der Oxydation von Ferroionen zu Ferriionen ⁵⁾, als giftempfindlich erwiesen. Wird ein Molekül Cyanquecksilber in 40000 l zugesetzt, so steigt die Polarisierung der Anode bei dem Vorgang $S_2O_3 \rightarrow S_4O_6''$ bei konstantem Strom momentan um 0,040 Volt.

Hydroxyl, auch in einer positiven Form auftreten kann, im Wege stehen dürfte) auch Birckenbach, Die Untersuchungsmethoden des Wasserstoffperoxyds, S. 25 (Band VII der Sammlung: Die chemische Analyse). Analytisch bemerkenswert ist die Annahme von Mumm, daß die Veränderlichkeit des Titers von Permanganatlösungen auf der intermediären Wasserstoffperoxydbildung beruhe, während Skrabal und Preiß, Monatsch. f. Chem. 27 (1906) 536, die Veränderlichkeit dem freiwilligen Zerfall des Permanganats und die älteren Autoren der Gegenwart von Staub zugeschrieben haben.

¹⁾ Platinschwarz ist besonders wirksam. Ueber die Darstellung von sehr wirksamem Platinmohr siehe Loew, Ber. d. chem. Ges. 23 (1890) 289.

²⁾ Siehe darüber auch Abel, Sitzungsber. d. kaiserl. Akad. d. Wiss. in Wien, math.-naturw. Kl. 116 (1907) 26, Abteil. 2b, Juli 1907.

³⁾ Abel, Zeitsch. f. Elektrochem. 13 (1907) 555; vgl. auch Dasselbe, Zeitschr. f. physik. Chem. 56 (1906) 558.

⁴⁾ Dabei spielen sich nach Abel die folgenden Zwischenreaktionen ab:
 $H_2O_2 + J^- = H_2O + JO^+$, $JO^+ + J^- + 2H^+ = H_2O + J_2$; $J_2 + 2S_2O_3'' = S_4O_6'' + 2J^-$.

⁵⁾ Jodkalium verzögert den sulfationbildenden Nebenprozeß, was Thatcher folgendermaßen erklärt: $2J^- + 2F = J_2$; $2S_2O_3'' + J_2 = S_4O_6'' + 2J^-$.

⁶⁾ $2Fe^{++} + 1/2 O_2 = 2Fe^+ + O''$

Da das Gift die Thiosulfatoxydation verzögert, und der Sauerstoffverbrauch demnach verlangsamt wird, so zeigen die Elektroden das Bild einer Sauerstoffanhäufung¹⁾; in vergifteten Lösungen ist daher im allgemeinen die Anodenspannung höher²⁾.

Ebenso ist bei der von Brunner³⁾ studierten Jodatbildung aus Hypojodit die beobachtete Wirkung der Platinelektroden eine rein katalytische, welche durch den Stromdurchgang eine nachweisliche Beeinflussung erleidet; auch ist die Polarisierung⁴⁾ an der Anode zu gering, um ihre katalytische Wirksamkeit zu verändern.

Platinelektroden wirken ferner erheblich beschleunigend bei der von Sirk⁵⁾ untersuchten elektrolytischen Chloratbildung⁶⁾, und bei der elektrolytischen Oxydation von Ammoniak zu Nitrit äußert sich die katalytische Wirkung von Platinelektroden nach Traube und Biltz⁷⁾ in einer raschen Weiteroxydation des Nitrits zu Nitrat, während Eisenanoden⁸⁾ einen solchen katalytischen Einfluß nicht auszuüben vermögen⁹⁾.

Als eine Katalyse kann auch die Beschleunigung betrachtet werden, welche der elektrische Strom auf die Entwicklung organisierter Gebilde unter Umständen ausübt, eine Beschleunigung, welche

¹⁾ Vgl. damit den Befund von Hober, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 37 (1901) 250, daß die elektromotorische Kraft von Gasketten mit Sauerstoff stark vermindert wird, wenn an die Sauerstoffelektrode aus platinisiertem Platin Cyankalium oder Hydroxylaminchlorhydrat gelangt.

²⁾ Einen Spannungsabfall bewirken dagegen die Hydroxylionen.

³⁾ Brunner, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 56 (1906) 321.

⁴⁾ Als Polarisation bezeichnet Brunner die Spannung, welche zwischen der kleineren Elektrode (Beobachtungselektrode) und einer stromlosen Hilfelektrode durch Kompensation gemessen wird.

⁵⁾ Sirk, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 11 (1905) 261, 281; vgl. auch Skobaj, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 44 (1903) 319.

⁶⁾ Die Versuche wurden angestellt mit Rücksicht auf die Beschleunigung, welche die entgegengesetzte Reaktion, der Chloratzerfall, durch Platin erfährt.

⁷⁾ Traube u. Biltz, *Ber. d. chem. Ges.* 37 (1904) 3130, 39 (1906) 166.

⁸⁾ Siehe auch Bültemann, *Inaug.-Dissert.*, Dresden 1905.

⁹⁾ Im Gegensatz zu der Behauptung von E. Müller und Spitzer, *Ber. d. chem. Ges.* 38 (1905) 778, welche im Widerspruch mit den verwandten Beobachtungen von Schönbein, *Sitzungsber. d. preuß. Akad. d. Wiss.*, Berlin 1856, S. 580; *Chem. Zentralbl.* 1857, 61; Tuttle, *Ann. Chem.* 51, 288; Loew, *Journ. f. prakt. Chem.* 18 (1878) 298, und Kappel, *Archiv d. Pharm.* [8] 20 (1882) 568, einen katalytisch beschleunigenden Einfluß von Kupfer bzw. Kupferhydroxyd in Abrede stellten, haben Traube und Biltz (*loc. cit.*) eine Beschleunigung der Nitratbildung bei der elektrolytischen Oxydation des Ammoniaks außer Zweifel gestellt [vgl. ferner Traube u. Schönewald, *Ber. d. chem. Ges.* 39 (1906) 178].

der Versuch mit dem Fliederstrauch illustriert, der unter diesem Einfluß zu vorzeitiger Blüte gelangt, sowie die Vermehrung der Ertragsfähigkeit, insbesondere von Erdbeeren und Ruben (bis 80 %) bei der Zufuhr von Elektrizität. Dieser positiven Katalyse kann die Wirkung an die Seite gestellt werden, welche Gaule¹⁾ im Anschluß an Untersuchungen von Rosenthal²⁾ konstatierte, als er in Tätigkeit befindliche Hefe dem Einfluß des Solenoids aussetzte, durch welches ein Strom von 110 Volt und 8,7 Amp floß. Wie sich hier der elektrische Einfluß durch eine Steigerung der Kohlensäureentwicklung geltend macht, so vermag er auch bei anderen vitalen Prozessen anregend einzugreifen, und es beruht hierauf seine therapeutische Verwendung, unter anderem bei dem an den besprochenen Solenoidversuch erinnernden Apparat von d'Arsonval.

Was den Einfluß des Magnetismus bei chemischen Reaktionen anbetrifft, so hat de Hemptinne³⁾ ausgesagt, daß derselbe sowohl in bezug auf das chemische Gleichgewicht, wie in bezug auf die Reaktionsgeschwindigkeit zu gering sei, um beobachtet zu werden. Nur bei Reaktionen, die unter dem Einfluß elektrischer Entladungen stattfinden, soll sich die Reaktionsgeschwindigkeit im magnetischen Feld vermindern infolge der Schwächung der elektrischen Energie. Mit dem Zusammenhang zwischen Magnetisierung und Reaktionsfähigkeit hat sich auch Squire⁴⁾ beschäftigt, und konstatiert, daß bei Eisen, welches im magnetischen Felde chemischer Wirkung ausgesetzt ist, zwei entgegengesetzte Einflüsse tätig sind. Unmittelbar schützt der magnetische Zustand die stärker magnetischen Teile vor dem Angriff durch chemische Agentien; mittelbar kommt es dagegen infolge der Konzentrierung der Reaktionsprodukte an den stärker magnetisierten Stellen des Eisens zu der Ausbildung dauernder Ströme

Zusammenfassung,

Die in diesem Kapitel besprochenen Erscheinungen zeigen, wie mechanische, optische, thermische und elektrische Wirkungen teils für sich, teils in mannigfaltiger Kombination mit stofflichen Katalysatoren, die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen zu ändern vermögen.

¹⁾ Gaule, Zentrabl. f. Physiol. 23 (1906) 460

²⁾ Rosenthal, Sitzungsber. d. preuß. Akad. d. Wiss., Berlin 1908, 20.

³⁾ de Hemptinne, Zeitschr. f. physik. Chem. 34 (1900) 682.

⁴⁾ Squire, Zeitschr. f. physik. Chem. (Ref.) 12 (1898) 395.

Modifikationen des Mediums, gleichviel ob sie durch äußeren mechanischen Druck oder durch den Binnendruck gelöster Salze, gleichviel ob sie durch Elektrostriktion, durch Oberflächenspannung oder durch kapillare Einflüsse von seiten der Gefäßwand bedingt sind, können eine tatsächliche Veränderung des „Widerstandes der Reaktionsbahn“¹⁾ und damit eine Aenderung der Reaktionsgeschwindigkeit $\left(= \frac{\text{Treibende Kraft}}{\text{Widerstand}} \right)$ im Gefolge haben, oder sie vermögen durch eine Vermehrung oder Verminderung der dissozierenden Kraft des Lösungsmittels²⁾ reaktionsbegünstigend oder reaktionshemmend einzugreifen. Meist läuft eine physikalische wie chemische Mediumveränderung auf eine Beeinflussung des Dissoziationszustandes der Reagentien hinaus. Es gibt jedoch auch Fälle, wo ein Parallelismus zwischen der dissozierenden Kraft des Lösungsmittels und der Reaktionsfähigkeit der gelösten Körper völlig durch andere Einflüsse verdeckt wird.

Unter den Reaktionsbeschleunigungen, welche das Licht bedingt, kommt eine besondere Bedeutung den eigenartigen, auf einer Resonanzwirkung beruhenden Sensibilisierungsphänomenen zu, bei welchen ein an und für sich wenig lichtempfindlicher Prozeß eine erhebliche Empfindlichkeitssteigerung gegenüber gewissen Strahlen erfährt durch die Gegenwart von Substanzen, welche diese Strahlen zu absorbieren vermögen.

Noch allgemeiner als das Licht fungiert die Wärme als wichtiger Hilfsfaktor bei katalytischen Reaktionen, und manche derselben, die „*pyrogenetischen Kontaktreaktionen*“, verlaufen überhaupt erst bei hoher Temperatur mit merklicher Geschwindigkeit.

Auch die Beeinflussung chemischer Reaktionen durch Druck läuft bisweilen auf die durch diesen erzeugte Wärme hinaus, während in anderen Fällen, abgesehen von der Konzentrationsvermehrung der Reagentien bei gasförmigen Systemen, ein echter, mit einer Mediumveränderung verknüpfter Druckeinfluß bald im positiven, bald im negativen Sinne komplizierend in katalytische Vorgänge einzugreifen vermag, ebenso wie endlich auch elektrische Einflüsse, bald reaktionsbeschleunigend, wie bei den „aktivierten Metallen“, bald reaktionsverzögernd, wie bei Metallpassivierungen, einwirken können.

¹⁾ Durch eine Veränderung der Viskosität z. B.

²⁾ Vgl. Brühl, Zeitschr. f. physik. Chem. 18 (1895) 514.

VII. Konstitutive Einflüsse in der Katalyse.

Wie Licht, Wärme, Elektrizität und die mannigfachen anderen äußeren Einflüsse, welche wir im vorigen Kapitel in ihrer Beziehung zu katalytischen Erscheinungen kennen gelernt haben, so macht sich andererseits auch die spezifische Eigenart eines jeden katalysierten Prozesses in bezug auf die Reaktionsgeschwindigkeit geltend, und zwar vermag sowohl die Natur des Katalysators wie die Natur der sich umsetzenden Substanz der Reaktionsgeschwindigkeit ihren Stempel aufzudrücken.

Einfluß der Natur des Katalysators.

Was den spezifischen Einfluß des Katalysators anbetrifft, so läßt sich derselbe überall konstatieren, wo eine Reaktion durch mehrere Katalysatoren eine Geschwindigkeitsänderung erfahren kann; denn selbst die nahe verwandten Metalle der Platingruppe zeigten bei ihrer Einwirkung auf die Geschwindigkeit der Knallgasvereinigung oder der Wasserstoffperoxydzersetzung große Differenzen.

Philipp¹⁾ fand für den oxydationsbegünstigenden Einfluß verschiedener Metalle die Reihenfolge ²⁾: Os, Pd, Pt, Ru, Ir, Rh, Au, und Milbauer³⁾ stellte für die katalytische Beschleunigung der Oxydation des Wasserstoffs durch konzentrierte Schwefelsäure die ähnliche Reihe. Os, Pd, Ir, Hg, Pt, Se, Ta, Ce, Sb, Au fest.

Zum Vergleich müssen die Metalle im nämlichen Zustande zur Anwendung kommen, da die Oberflächenbeschaffenheit von größter Bedeutung für die katalytische Aktivität eines Metalles ist⁴⁾.

¹⁾ Philipp, Zeitsch. f. physik. Chem. (Ref.) 14 (1894) 563, fand auch, daß Äthylen, welches rasch in Gegenwart von Chlorpalladium oxydiert wird, nur eine langsame Oxydation durch Chlorgold erleidet.

²⁾ Paal u. Amberger, Ber. d. chem. Ges. 37 (1904) 124, 38 (1905) 1888, 1894, 1898, 1406, 2414, 40 (1907) 1892, 2201, 2209, 42 (1909) 2239, fanden ebenfalls bei der Wasserstoffperoxydkatalyse die größte Wirksamkeit beim kolloidalen Osmium (0,0000000001 g Os pro Kubikzentimeter Wasser), dann folgten Palladium, Platin und Iridium. Siehe auch Bredig, Vortrag in der Heidelberger chemischen Gesellschaft, Januar 1907.

³⁾ Milbauer, Zeitschr. f. physik. Chem. 57 (1907) 649.

⁴⁾ Nach Berliner, Jahresber. d. Chem. 1888, 43, wächst die katalytische Wirkung eines Metalls mit dessen Okklusionsfähigkeit. Siehe über den Einfluß der Oberflächenbeschaffenheit auch das vorige Kapitel, die historische Einleitung und das Kapitel: Die Theorien der Katalyse, S. 80. Vgl. ferner die Wasserstoff-

Die Geschwindigkeitsdifferenzen bei einer und derselben Reaktion werden unter vergleichbaren Bedingungen im allgemeinen um so größer sein, je ungleichartiger die Katalysatoren in chemischer und physikalischer Hinsicht beschaffen sind¹⁾, welche diese Reaktion beschleunigen²⁾. Es läßt sich dies unter anderem bei der Wasserstoffperoxydzersetzung unter dem Einflusse der verschiedenartigsten Körper verfolgen³⁾. Eine besonders eigenartige Form nimmt dieser Zerfall bei Gegenwart von metallischem Quecksilber an.

peroxydkatalyse durch Biedigs kolloidale Metallösungen (loc. cit.), sowie durch platinerte Platinplättchen [Biedig u. Teletow, Zeitschr. f. Elektrochem 12 (1906) 581, siehe ferner Henri, Ebenda 12 (1906) 790]

¹⁾ Aus einer analogen Beschaffenheit zweier Katalysatoren kann jedoch noch nicht stillschweigend auf eine analoge Wirksamkeit geschlossen werden. Denn bei der Jodwasserstoff-Bismutreaktion fand Ostwald, Zeitschr. f. physik. Chem. 2 (1888) 127, für die Molybdänsäure einen stark beschleunigenden Einfluß, während die nahe verwandte Wolframsäure wirkungslos war. Ebenso erwiesen sich die Gold- und Platinsalze hierbei als katalytisch wirksam, die Palladium- und Iridiumsalze dagegen nicht

²⁾ Vgl. mit der Wirkung der Metalle der Platingruppe auf die Knallgasvereinigung auch den Einfluß anderer (erhitzter) Kontaktkörper, Silber, Kupfer, Eisen, Porzellan [Bone u. Wheeler, Proc. Royal Soc. London 77 (1906) ser. A, 146; Journ. f. Gasbel. 39 (1907) 2234; Rowe, Zeitschr. f. physik. Chem. 59 (1907) 41].

³⁾ Vgl. Thénard, Ann. Chim. Phys. [2] 9 (1818) 96, 441, [2] 11 (1819) 86, 217, 228, 21 (1822) 164; Traité de Chimie 1 (1834) 209; Dumas, Ebenda (1838) Einl. 64; de la Rive, Ann. d. Physik [2] 46 (1839) 489; Bécquerel, Ann. Chim. [8] 11 (1844) 179; Deville u. Debray, Compt. rend. 78 (1874) 1782; Playfair, Phil. Mag. 31 (1847) 198; Fairley, Journ. Chem. Soc. London 31 (1877) 1, 125; Chem. News 62 (1890) 227; Brodie, Phil. Trans. 2 Part. (1850) 759; Journ. Chem. Soc. 7 (1855) 804, 16 (1868) 360, 716; Schöne, Ann. Chem. 192 (1878) 285, 193 (1878) 241, 196 (1879) 58; Zeitschr. f. anal. Chem. 18 (1879) 158, 33 (1894) 167, Bayley, Phil. Mag. [5] 7 (1879) 126; Berthelot, Compt. rend. 90 (1880) 572, 92 (1881) 895, 125 (1897) 271; Ann. Chim. Phys. [5] 21 (1880) 176; Gorgeu, Ebenda 110 (1890) 857; Barreswil, Compt. rend. 16 (1848) 1085, Ann. Chim. [3] 20 (1847) 364; Baumann, Zeitschr. f. angew. Chem. 4 (1891) 185, Marchlewski, Ebenda 4 (1891) 392; Storer, Proc. Amer. Acad. 4 (1859) 338; Griggi, l'Orosi 15 (1892) 295, Aschoff, Journ. f. prakt. Chem. 81 (1860) 401; Campbell u. Stark, Pharm. Journ. and Trans. 52 (1893) 757, 1185; Baeyer u. Villiger, Ber. d. chem. Ges. 33 (1900) 2488, 34 (1901) 555, 749, 2769; Bach, Ebenda 35 (1902) 872, Deville, Leçons sur l'affinité (1867) 61; Berthelot, Bull. Soc. Chim. [Nouv. Ser.] 36 (1881) 72; Zeitschr. f. anal. Chem. 38 (1899) 248; Schloßberg, Ebenda 41 (1902) 735; Mulder, Rec. trav. chim. Pays-Bas 22 (1903) 388; Hamel u. Thénard, Compt. rend. 76 (1873) 1028; Fenton, Proc. Cambr. Phil. Soc. 12 (1904) 424; Sonnerat, Rep. Anal. Chem. 1888, 278; Neilson u. Brown, Amer. Journ. Physiol. 10 (1904) 225, 335; Tabouriech, Journ. physical Chem. 14 (1910) 422, Liebermann, Pflügers Archiv 104 (1904) 119,

Wie Bredig und seine Mitarbeiter¹⁾ gefunden haben, vermag dieses Metall unter intermediärer Bildung eines Quecksilberperoxydates²⁾ das Wasserstoffperoxyd rhythmisch periodisch zu zersetzen, und

155, 176, 203; Schaefer, Pharm. Zentrabl. 46 (1904) 509, 568, Archiv d. Pharm. 236 (1894) 576, 238 (1894) 42, Zeitschr. f. anal. Chem. 42 (1903) 7, Watson, Jahresber. d. Chem. 1882, 4, Rosset, Archiv f. klin. Med. 76 (1903) 505; Schweiz. med. Wochenschr. 39, 557; Petersen, Zeitschr. f. anal. Chem. 42 (1904) 406, Jacobson, Zeitschr. f. physiol. Chem. (loc. cit.); Bieuer, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. 11 (1906) 569; Mathewson u. Calvin, Amer. Chem. Journ. 36 (1906) 113, Peckin, Proc. Soc. Chem. 23 (1907) 166, Jones, Chem. Zentrabl. (1890) 102; Filippi, Arch. d. Farmacol. specum. 6 (1907) 363, 653; Traube, Ber. d. chem. Ges. 15 (1882) 222, 659, 2325, 2421, 2854, 16 (1883) 123, 1201, Masson, Proc. Soc. Chem. 23 (1907) 117, Journ. Chem. Soc. London 91 (1907) 1449; Martinon, Bull. Soc. Chim. [2] 43 (1885) 355, [2] 45 (1886) 882; Riesenfeld, Wohlsch u. Kutsch, Ber. d. chem. Ges. 38 (1905) 1885, Riesenfeld, Ebenda 38 (1905) 3380, 3578, 41 (1908) 2826, Ber. d. naturforsch. Ges., Freiburg i. B. 17 (1906) 32, Reiche, Journ. Pharm. Chim. [3] (1886) 249, Spitalisky, Zeitschr. f. anorg. Chem. 53 (1907) 184, 195, 54 (1907) 205, 56 (1907) 72; Thoms, Archiv d. Pharm. [8] 25 (1887) 835; siehe ferner vor allem die schon zitierten Arbeiten von Bredig und seinen Schülern, Ebel, Chem. Zeitschrift 62 (1907) 773; Issajew, Zeitschr. f. physik. Chem. 42 (1904) 102, 117, 133; Bull. Soc. Chim. Paris 32 (1904) 1320; Loew, Ber. d. chem. Ges. 35 (1902) 2487, Zeitschr. f. physik. Chem. 15 (1894) 505, 20 (1896) 137, Hanriot, Compt. rend. 100 (1885) 172, Kastle u. Loewenhardt, Amer. Chem. Journ. 29 (1903) 337, 563, Maack, Dissert. Heidelberg 1907; Biondi, Ann. d. Physik [2] 120 (1863) 294; Ann. Chem. 2 (1863) 461; Pappada, Gaz. chim. ital. 37 (1907) II, 172; Contamine, Dingers polyt. Journ. 267 (1888) 238, Jahresber. d. Chem. 1865, 125, 1867, 248, 1868, 140, 1872, 186, 1873, 900, 1885, 2005, 2052, 1887 2395; Vannio, Ueber die Bestimmung des Wasserstoffperoxyds und seine Anwendung zur Titestellung des Kaliumpermanganats und zur Wertbestimmung des Chlorkalks (1891); Ebell, Das Wasserstoffperoxyd und seine Verwendung in der Technik, Chirurgie, Medizin, Vortrag (1881); Zeitschr. d. Vereins deutscher Ingenieure 26 (1881); Ville de Moitessier, Bull. Soc. Chim. Paris [3] 29 (1902) 908; Senter, Zeitschr. f. physik. Chem. 32 (1900) 737, 44 (1903) 237, 51 (1905) 673, 53 (1905) 604, Compt. rend. (1905) I, 1885; Proc. Royal Soc. London 74 (1905) 202, 566, Chodat u. Bach, Ber. d. chem. Ges. 35 (1902) 1275, 36 (1903) 37, 600; Bach, Ebenda 38 (1905) 1878; Bull. Soc. Chim. Paris (Ref.) [3] 36 (1906) 743, und loc. cit. im Kapitel: Den katalytischen verwandte Erscheinungen, S. 255, 256, 264; Pozzi-Escot, Compt. rend. 138 (1904) 837; Battelli u. Lina Stern, Ebenda 141 (1905) 139, 1044; Chem.-Ztg. 29 (1905) 813; Mac Intosh, Journ. physical Chem. 6 (1902) 15

¹⁾ Naturw. med. Verein Heidelberg [N. F.] 7 (1908) 405, 8 (1904) 165; Zeitschrift f. physik. Chem. 42 (1902) 601, Zeitschr. f. Elektrochem. 12 (1906) 581, Biochemische Zeitschr. 6 (1907) 283, v. Antropoff, Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 77 (1908) 278; Weinmayr, Inaug.-Dissert., Heidelberg 1903; Wilke, Inaug. Dissert., Heidelberg 1904; v. Antropoff, Inaug.-Dissert., Heidelberg.

²⁾ Vgl. das Kapitel: Die Theorien der Katalyse, S. 128.

diese schon an und für sich höchst bemerkenswerte Tatsache gewinnt noch an Interesse durch die große Analogie mit physiologischen Pulsationen, als deren Ursache möglicherweise ebenfalls eine periodische Zersetzung des als Produkt der meisten Autoxydationen entstehenden Wasserstoffperoxyds anzusehen ist¹⁾ oder wenigstens eine katalytische Reaktion, bei welcher der Sauerstoff eine Rolle spielt²⁾. Es lassen die von Bredig und seinen Mitarbeitern studierten *Pulsationen* den nämlichen Einfluß der Temperatur auf die Periodenzahl erkennen, wie die pulsierenden Vakuolen und wie ausgeschnittene überlebende Schild-

¹⁾ Was die katalytische Wirksamkeit des Quecksilbers im Organismus anbetrifft, so beruht dieselbe nach Schade, Die Bedeutung der Katalyse für die Medizin, Kiel 1907, im wesentlichen in einer Steigerung der fermentativen Oxydationsprozesse (vgl. das Kapitel. Die katalytischen Wechselwirkungen, S. 526).

In ähnlicher Weise ist die physiologische Wirksamkeit des Silbers in einer katalytischen Sauerstoffübertragung zu suchen. Bei dieser Gelegenheit sei noch einer auf ganz anderem Gebiete liegenden Ausnutzung der katalytischen Fähigkeiten des Silbers gedacht, und zwar der technischen Anwendung der Wasserstoffperoxydkatalyse des Silbers in der Katatype, mit welchem Namen ein Verfahren der Übertragung photographischer Negative in Positive bezeichnet wird. Das sich dadurch charakterisiert, daß die Lichtwirkung durch einen katalytischen Vorgang im engeren Sinne ersetzt ist (vgl. Ostwald und Gros, zitiert nach Falciola, La Catalasi nello industrie chimiche Neapel 1908, S. 86).

Die Ausführung gestaltet sich folgendermaßen: Das Negativ (auf welchem sich bekanntlich metallisches Silber in dem Maße und in der Weise lokalisiert abgezeichnet hat, als der in jedem Punkt des Bildes zur Wirkung gekommenen Lichtmenge entspricht) wird mit einer atheischen Wasserstoffperoxydlösung übergossen, und an den mit Silber bedeckten Stellen findet proportional den an diesen disponiblen Silbermengen (resp. Oberfläche) die Wasserstoffperoxydkatalyse statt.

An den silberarmen Stellen bleibt dagegen das Wasserstoffperoxyd in einer nach der Verdunstung des Aethers unsichtbaren Schicht erhalten und wird durch Aufpressen eines Gelatinepapiers auf dieses übertragen. Bringt man nun das Gelatinepapier in eine ammoniakalische Mangansulfatlösung, so verliert sich das Wasserstoffperoxyd durch die Bildung eines seiner jeweiligen Menge entsprechenden Niederschlages. Auch Ferrosalz vermag genauso wie das Bichromat unter dem Einfluß des Lichtes die Gelatine an den wasserstoffperoxydhaltigen Stellen unlöslich zu machen. Siehe über Katatype: Roth, Zeitschr. f. physik. u. chem. Unterricht 16 (1908) 151; Steglitz, Photogr. Ges. 1907, Chem.-Ztg. (Rep.) 31 (1907), 340, 384, D.R.P. Nr. 186153 vom 21. März 1905, Nr. 175969; Bloxam, Engl. Patent Nr. 10078 (1906), Ullmann u. Stein (Ag, Cu), Ber. d. chem. Ges. 39 (1906) 622, Blucher, Auskunftsbuch f. d. chem. Industrie 5 (1906/07) 540; D.R.P. Nr. 150868, 157411; Gros, D.R.P. Nr. 147131, 158769, 158808.

²⁾ Siehe auch die Abhandlung von Wolfertson, Quant. Betrekking t. Vaguspriekeling en Hartsverking, Proefschrift, Utrecht 1907 [vgl. feiner Nagels Handbuch d. Physiol. 1 (1905) 1, 244, Richet, Dict. de Physiol. 4 (1900) 816], welcher die Bedeutung der Katalyse für die Herzpulsationen hervorhebt.

krötenherzen. Die Pulsationen nehmen zu mit steigender Temperatur, und bei Ueberschreitung einer bestimmten Temperaturgrenze tritt wie beim lebenden Herzen das „*Flimmern*“ auf, welches zur Erschöpfung führt. Ebenso wie das lebende Herz mit seinen Pulsationen zusammenfallende Schwankungen seines elektrischen Zustandes zeigt, so konnte auch Bredig bei der Quecksilberkatalyse des Wasserstoffperoxyds, mit dem Wechsel der Reaktionsgeschwindigkeit komizierend, einen Wechsel der Oberflächenspannung und der elektrischen Potentialdifferenz der Quecksilberoberfläche gegen die Wasserstoffperoxydlösung konstatieren. Ferner zeigten die von Bredig studierten Pulsationen dieselbe Beeinflussbarkeit durch Spuren von Säuren, Basen, Salzen und anderen Substanzen (z. B. Kolloiden), wie sie Loeb¹⁾ bei den Pulsationen ausgeschnittener, lebender Herzen festgestellt hat. Dieser Einfluß, welcher sich sowohl auf die Länge der Periode wie auf die Form des Pulses bezieht, kommt wohl auch in Betracht bei den Veränderungen, welche die gewöhnliche Pulscurve unter pathologischen Verhältnissen erleidet, und es wird eine interessante Aufgabe sein, die Pulscurven bei den verschiedensten Krankheiten mit den Veränderungen des Elektrolytgehaltes des Blutes in Beziehung zu bringen. Eine weitere Analogie zu physiologischen Vorgängen hat endlich Bredig in Gemeinschaft mit Kerb²⁾ dadurch nachgewiesen, daß er die von Nernst festgestellte Beziehung, welche zwischen der Schwelle der Wechselstromstärke, die irgend einen physiologischen Reiz auszulösen vermag, und der Frequenz des Wechselstroms besteht: $\frac{1}{\sqrt{n}} = k$ ³⁾, auch für die elektrische Reizung der pulsierenden Wasserstoffperoxydkatalyse bestätigt gefunden hat⁴⁾.

Außer dem Quecksilber, dessen Wirkung mit der abwechselnden Bildung und dem Wiederverschwinden eines bronzegänzenden Peroxydathäutchens zusammenhängt, ist auch das metallische Chrom

¹⁾ Loeb, Vorlesungen über Dynamik der Lebenserscheinungen, S 117 ff

²⁾ Bredig u. Kerb, Verhandl. d. naturhist.-med. Vereins Heidelberg [N F] 10 (1909) 23.

³⁾ k bedeutet die Intensität dieses Wechselstroms, n dessen Frequenz, und k eine Konstante

⁴⁾ Bredig und Kerb führten ihre Versuche mit einer ca 1 cm² großen Quecksilberelektrode aus, die mit 30 cm einer 10%igen Wasserstoffperoxydlösung übergeben war. Als zweite Elektrode fungierte ein zu einer horizontalen Scheibe aufgewickelter Platindraht. Bei bekannter Periodenzahl des Wechselstroms wurde nun die zur Auslösung der Pulsationen notwendige Amperezahl mit einem Präzisions-Hitzdrahtamperemeter gemessen.

periodischen Veränderungen der Reaktionsgeschwindigkeit bei seiner Auflösung in Säuren unterworfen, und zwar ist die Periode um so kleiner, je stärker die Säure ist, und nimmt mit steigender Temperatur schnell ab. In demselben Sinne wirken Oxydationsmittel, wie Salpetersäure, Chlorsäure, Bromsäure und andere Substanzen, während Jodkalium, Rhodankalium, Formaldehyd usw. die Periode zu verlängern und bei hinreichender Konzentration völlig aufzuheben vermögen. Ostwald¹⁾, dem wir die Entdeckung dieser merkwürdigen pulsierenden Katalyse verdanken, hat den Nachweis erbracht, daß dieselbe beim reinen Chrom nicht beobachtet wird. Irgendeine noch nicht zu definierende Verunreinigung bildet die Ursache des eigenartigen Phänomens. Wulff²⁾, der sich eingehend mit der rhythmisch-periodischen Auflösung des Chroms beschäftigte, hat auch auf die Doppelnatur der Chromsalze hingewiesen, welche im Zusammenhang mit der Doppelnatur des metallischen Chroms stehen könnte.

Nicht selten scheint eine Beziehung zwischen der katalytischen Fähigkeit eines Katalysators und dessen Molekulargewicht zu bestehen.

Nach Willgerodt³⁾ ist die Halogenübertragung der Elemente eine Funktion ihrer Atomgewichte. Findet sich diese Eigentümlichkeit bei irgendeinem Element, so kommt sie auch den höheren Gliedern derselben natürlichen Gruppe zu, wenn diese die erforderlichen Verbindungen zu geben vermögen.

Ferner wirkt nach Ostwald⁴⁾ bei der Reaktion zwischen Bromsäure und Jodwasserstoff⁵⁾ das Eisenchlorür stärker als Ferrosulfat, dieses stärker als das Bromür, und den schwächsten Einfluß besitzt das Eisenjodür. Die Wirksamkeit ist dem Molekulargewicht nahezu umgekehrt proportional⁶⁾.

¹⁾ Ostwald, Physik. Zeitschr. 1 (1899) 87; Abhandl. d. kgl. sächs. Ges. 25 (1899) 221.

²⁾ Wulff, Physik. Zeitschr. 1 (1899) 81.

³⁾ Willgerodt, Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 34 (1886) 264.

⁴⁾ Ostwald, Zeitschr. f. physik. Chem. 2 (1888) 127.

⁵⁾ Meyerhoffer, Zeitschr. f. physik. Chem. 2 (1888) 585, sieht im Gegensatz zu Ostwald (loc. cit.) in der katalytischen Beeinflussung der Bromsäure-Jodwasserstoffreaktion eine Sauerstoffübertragung. Er nimmt die folgenden Reaktionsstufen an: a) Wirkung der Oxydsalze auf Jodwasserstoff; Reduktion der eisenen; b) Regenerierung der Oxydsalze durch die Bromsäure; c) Wirkung der Bromsäure auf Jodwasserstoff: Jodabscheidung $\text{HBrO}_3 + 6\text{HJ} = \text{HBr} + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{J}$. Da Jod die Reaktion stark hemmt, wirkt ein Zusatz von Jodwasserstoff spezifisch beschleunigend, indem er das Jod durch Komplexbildung eliminiert.

⁶⁾ Dagegen vermag das Eisenbromid stärker zu beschleunigen als das Chlorid. Einen hervorragend beschleunigenden Einfluß besitzen die freien Chrom-

Auch Trey¹⁾ fand, daß die Beschleunigung, welche die Metallchloride auf die Katalyse des Methylacetats durch Salzsäure ausüben, mit steigendem Atomgewicht des Metalls abnimmt. Eine Abnahme der katalytischen Beschleunigung mit zunehmendem Molekulargewicht des Katalysators beobachtete ferner Ostwald²⁾ bei der Rohrzuckerinversion durch homologe Säuren.

Villiers³⁾ stellte dagegen bei der Aetherifikation der Halogenwasserstoffsäuren fest⁴⁾, daß sich der Vorgang beim Jodwasserstoff am schnellsten, bei der Salzsäure am langsamsten vollzieht⁵⁾, und Menschutkin⁶⁾ fand Ähnliches bei der Veresterung der Phenyllessigsäure mit Isobutylalkohol, welche Reaktion gegenüber der Veresterung der Essigsäure eine höhere Anfangsgeschwindigkeit und eine höhere Esterifikationsgrenze aufweist⁷⁾. Auch Lichty⁸⁾ konstatierte, daß die Geschwindigkeit der Esterifikation der Essigsäure durch den Eintritt von Chlor eine starke Steigerung erfährt. Es hängt dies aber wohl eher zusammen mit der Verstärkung des negativen Charakters des an die Carboxylgruppe gebundenen Restes und der dadurch bedingten Dissoziationserhöhung der Säure, von welcher man annehmen kann, daß sie ihre Esterifikation autokatalytisch beschleunigt. Falls nämlich die katalytische Funktion der Essigsäure zum größten Teil einem fremden Katalysator wie Salzsäure abgetreten wird, konnten Sudborough und Lloyd⁹⁾ nur eine Ver-

und Molybdänsäure, sowie Säuren nach Maßgabe ihrer elektrischen Leitfähigkeit. Feiner beschleunigen Kupferchlorid, Kupferbromid, Platinsalze, Manganchlorid (sehr wenig), salpetrige Säure, Uranyl und Goldsalze, sowie selenige Säure. Verlangsamend wirken die Chloride von Kalium, Natrium, Ammonium, Magnesium, Strontium, Zink, Nickel, Kobalt; stark verzögernd fungiert Kadmiumchlorid. Ferricyankalium verzögert ebenfalls ein wenig, da es die stärkere Säure bindet und dafür an das Reaktionsgemisch die schwächere Ferricyanwasserstoffsäure abgibt.

¹⁾ Trey, Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 23 (1881) 209.

²⁾ Ostwald, Ebenda 29 (1884) 885.

³⁾ Villiers, Compt. rend. 90 (1880) 1488, 1563.

⁴⁾ Da Säuren die Aetherifikation beschleunigen, liegt ein Fall von Autokatalyse vor, bei dem ein Reagens als Autokatalysator fungiert.

⁵⁾ Villiers, Compt. rend. 136 (1902) 1551, 137 (1903) 53, Ann. Chim. Phys. [7] 29 (1905) 561.

⁶⁾ Menschutkin, Ber. d. chem. Ges. 13 (1880) 162.

⁷⁾ Siehe auch über Veresterung: Lutoslawski, Das Gesetz der Beschleunigung der Esterbildung. Halle 1885, Nietschmann.

⁸⁾ Lichty, Amer. Chem. Journ. 17 (1895) 27, 18 (1896) 590.

⁹⁾ Sudborough u. Lloyd, Journ. Chem. Soc. 75 (1899) 467; siehe auch Sudborough u. Roberts, Proc. Chem. Soc. 19 (1908) 286, 21 (1905) 88; Journ. Chem. Soc. London 85 (1904) 284, 87 (1905) 1840; Feilman, Proc. Chem. Soc.

zögerung infolge des Eintritts von Chlor und eine noch größere infolge des Eintritts von Jod in die Essigsäure¹⁾ nachweisen²⁾, und in derselben Weise wirkt nach diesen Forschern eine Substitution durch Methyl, wie der Vergleich der Konstanten der methylierten Essigsäure zeigt³⁾:

$\text{CH}_3\text{—COOH}$	3,661 k
$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—COOH}$	3,049 „
$(\text{CH}_3)_2\text{=CH—COOH}$	1,0196 „
$(\text{CH}_3)_3\text{C—COOH}$	0,0909 „

Wie Menschutkin⁴⁾ gefunden hat, bewirkt, auch ohne Zusatz einer fremden Säure als Katalysator, die Substitution von Wasserstoff durch Methyl eine Verzögerung der Esterifikationsgeschwindigkeit der Essigsäure.

Die nämliche mit einer Vergrößerung des Molekulargewichtes Hand in Hand gehende Verzögerung der mit $\frac{1}{10}$ -Normalsalzsäure katalysierten Esterbildung stellte Gyr⁵⁾ fest bei der sukzessiven Einführung von Phenylgruppen in das Molekül der Essigsäure, wie dies aus folgender Nebeneinanderstellung der Konstanten erhellt⁶⁾:

Essigsäure CH_3COOH	7,745 k
Phenylessigsäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_2\text{—COOH}$	3,566 „
Diphenylessigsäure $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{=CH—COOH}$	0,203 „
Triphenylessigsäure $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C—COOH}$	0,000508 „

14 (1897/98) 241; Kistiakowski, Zeitschr. f. physik. Chem. 27 (1898) 250, Sudborough u. Gittens, Journ. Chem. Soc. 93 (1908) 211.

¹⁾ Nach Michael und Oechslin, Ber. d. chem. Ges. 42 (1909) 817, hat eine *o*-Chlorsubstitution in der Keton- und Allokrotonsäure dieselbe Wirkung auf die Esterifizierungsgeschwindigkeit wie bei der Essigsäure.

²⁾ Ueber die Umkehrung der Verhältnisse bei katalysierten Reaktionen gegenüber den unkatalysierten vgl. auch Goldschmidt, Ber. d. chem. Ges. 28 (1895) 3218; Kistiakowski, Zeitschr. f. physik. Chem. 22 (1897) 250; Meyer u. Kellas, Ebenda 24 (1897) 235; Menschutkin, Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 25 (1882) 197, Wegscheider, Monatsh. f. Chem. 18 (1897) 654; Michael, Ber. d. chem. Ges. 42 (1909) 310, 317.

³⁾ Im allgemeinen bewirkt eine Substitution der Säuren in α -Stellung eine Verzögerung, siehe Sudborough u. Lloyd, Journ. Chem. Soc. 78 (1898) 81; Sudborough, Bone u. Sprankling, Ebenda 85 (1904) 584; vgl. ferner Werner, Lehrbuch der Stereochemie, Jena 1904, S. 880 ff.

⁴⁾ Menschutkin, Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 25 (1882) 193.

⁵⁾ Gyr, Ber. d. chem. Ges. 41 (1908) 4308; Habilitationsschrift, Freiburg (Schweiz) 1908.

⁶⁾ Eine weitere Einführung von Methylgruppen erwies sich als wirkungslos. Die Konstanten der *p*-Tolylessigsäure und der phenylierten *p*-Tolylessigsäure unterscheiden sich nicht von denen der entsprechenden Phenylessigsäuren.

Ebenso zeigte derselbe Forscher, daß die Bildungsgeschwindigkeit der Glykolsäureester durch Eintritt von Phenylresten herabgesetzt wird. Da jedoch das Hydroxyl eine Geschwindigkeitsvermehrung bedingt, so liegen die Konstanten für die Glykolsäurederivate höher als die der entsprechenden Abkömmlinge der Essigsäure. Auch die Verseifungsgeschwindigkeit der Ester¹⁾ durch methylalkoholisches Kali läßt den vorwiegend verzögernden Einfluß der Phenylreste usw. in α -Stellung erkennen²⁾.

Wie bei positiven so tritt auch bei negativen Katalysatoren ein Einfluß des Molekulargewichtes zutage. Scharff³⁾ fand bei den Substanzen, welche das Leuchten des Phosphors hemmen, daß

¹⁾ Ueber die Geschwindigkeit der Verseifung siehe Reicher, Ann. Chem. 232 (1886) 108, vgl. über die Verseifung substituierter Essigsäuren Reicher, Ebenda 228 (1885) 257, de Hemptinne, Zeitschr. f. physik. Chem. 13 (1894) 561; Löwenherz, Ebenda 15 (1894) 389, van Dijken, Rec. trav. chim. Pays-Bas 14 (1895) 106, Findlay u. Turner, Journ. Chem. Soc. 87 (1905) 747, Schmidlin u. Hodgson, Ber. d. chem. Ges. 41 (1908) 441; Heyl u. V. Meyer, Ebenda 28 (1895) 2782, 2792; Sudborough u. Feilmann, Journ. Chem. Soc. 75 (1899) 407. Letztere fanden für die Verseifungsgeschwindigkeit mit Basen die größten Konstanten beim Essigsäureester. Dann folgten die Ester der Propionsäure, Isobuttersäure, Trimethyllessigsäure. Es besteht also für Esterbildung wie für Esterzersetzung die nämliche Reihenfolge in bezug auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Auch bei der Esterverseifung hat sich der hemmende Einfluß einer Substitution in α -Stellung bestätigt. Interessant dürfte besonders eine allgemein vergleichende Untersuchung der Aminosäuren auf ihre Esterifizierbarkeit sein. Folgt die Aminogruppe der Regel, indem sie in α -Stellung sowohl Bildung als Verseifung der Ester hemmt, so würde dies ein neues Licht auf die merkwürdige Tatsache werfen, daß alle primären Spaltungsprodukte des Eiweißes die Aminogruppe in α -Stellung enthalten, und daß umgekehrt die α -Aminosäuren die wichtigsten Bausteine des Organismus sind. Man könnte in dem hemmenden Einfluß α -ständiger Aminogruppen ein Prinzip erblicken, welches die Säure vor dem Eingehen ungeeigneter Verbindungen im Körper schützt. Es würde demnach eine Hemmungsvorrichtung gegeben sein, welche der Reaktionsfähigkeit nur nach einer bestimmten Richtung hin freien Spielraum gewährt. Bis zu einem gewissen Grad konnte so die wunderbare Zielstrebigkeit, welche die physiologischen Synthesen kennzeichnet, eine Erklärung finden (vgl. Reinke's Dominantentheorie; siehe Die Welt als Tat, 1905, und Reinke's Philosophie der Botanik, Leipzig 1906). Andererseits würde aber die erwähnte chemische Hemmungsvorrichtung auch erhaltend auf schon bestehende Verbindungen einzuwirken vermögen.

²⁾ Bei einem Phenylrest nimmt die Verseifungskonstante zwar um das Doppelte zu; bei zwei Phenylgruppen jedoch geht sie auf den vierten Teil herab, und bei der Triphenyllessigsäure vollzieht sich die Reaktion überaus langsam. Ueber einen entgegengesetzten Einfluß der Phenylgruppe siehe Menschutkin (loc. cit.).

³⁾ Scharff, Zeitschr. f. physik. Chem. 62 (1908) 179.

mit zunehmender Zahl der Kohlenstoffatome die Wirkung vermindert wird¹⁾.

Ferner ergab sich bei der von Bigelow²⁾ beobachteten Verzögerung der Sulfitoxydation durch Zusatz organischer Verbindungen für die homologe Reihe der gesättigten einwertigen Alkohole eine geringe Zunahme der Verzögerung mit wachsendem Molekulargewicht³⁾.

Die Wirksamkeit des Molekulargewichts tritt jedoch bei den Bigelowschen Versuchen zurück gegenüber dem ausgesprochenen Einfluß der Konstitution der zugesetzten Stoffe.

Zwischen aliphatischen und aromatischen Körpern von gleicher Kohlenstoffatomzahl erweisen sich die letzteren als die bedeutend wirksameren. Während aliphatische Aldehyde nur einen geringen Einfluß besitzen, ist derjenige der aromatischen sehr beträchtlich, und zwar scheint hauptsächlich die spezifische Struktur des Benzolkerns für die Verzögerung maßgebend zu sein, nicht der ungesättigte Charakter als solcher. Denn ein Vergleich zwischen ungesättigten und gesättigten Alkoholen zeigt, daß die ersteren nur um ein geringes stärkere Verzögerer sind als die letzteren.

Auch die Isomerie beeinflußt die negativ katalytische Wirksamkeit organischer Substanzen. Es kommt der Verzweigung der Kette dabei offenbar eine geringere Bedeutung zu als der Stellung des Hydroxyls; denn zwischen normalem und Isobutylalkohol besteht kaum ein Unterschied im Wirkungsgrad. Ein Uebergang zum sekundären Butylalkohol bedingt dagegen eine erhebliche Steigerung.

Im Gegensatz dazu ist der tertiäre Butylalkohol fast einflußlos. Es scheint dies für tertiäre Alkohole charakteristisch zu sein; besitzt doch selbst das als tertiärer Alkohol auffaßbare Phenol und seine Homologen, trotz seines Benzolkerns, eine relativ geringe Wirkungsfähigkeit, während der primäre Benzylalkohol einen enormen Einfluß geltend macht.

Durchsichtiger als die soeben besprochenen Beziehungen zwischen der Aktivität eines negativen Katalysators und seiner Konstitution ist für die Alkohole die Bedeutung der Wertigkeit. Denn wenn nach Luther und Titoff⁴⁾ die Funktion des Verzögerers in einer Bin-

¹⁾ Ferner zeigte sich, daß die aromatischen Verbindungen einen geringeren Einfluß besitzen als die aliphatischen.

²⁾ Bigelow, *Zeitsch. f. physik. Chem.* 26 (1898) 493, 27 (1898) 585.

³⁾ Nach Bigelow könnte dies mit der Abnahme des Dampfdrucks und der Verminderung der Flüchtigkeit zusammenhängen.

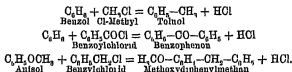
⁴⁾ Vgl. das Kapitel: Die negative Katalyse.

dung positiver Katalysatoren, vor allem des spezifisch wirksamen Kupfersulfats besteht, so wird mit der Zahl der Hydroxylgruppen, mit deren Hilfe sich die Bindung vollzieht, die negativ katalytische Wirksamkeit eines Stoffes zunehmen. Dementsprechend kommt dem sechswertigen Mannit eine größere Bindungsfähigkeit zu als dem dreiwertigen Glycerin usw.

Auch in anderen Fällen kommt der Struktur des Katalysators oder der Natur seiner Elemente eine große Bedeutung zu.

So fanden Goldschmidt und Larsen¹⁾ bei der Chlorierung des Nitrobenzols, daß von den drei Halogenüberträgern, Zinntetrachlorid, Aluminiumchlorid und Eisenchlorid, das letztere eine größere Wirksamkeit besitzt als das Aluminiumchlorid, und dieses wiederum bedingt eine 31mal schnellere Chlorierung als das erstgenannte²⁾.

Antimonchlorid zeigt demgegenüber eine sehr schwache, Arsen-trichlorid und Phosphorpentachlorid überhaupt keine Einwirkung. Ähnliches hat sich für den Einfluß der nämlichen Katalysatoren auf die Friedel-Craftsche Reaktion³⁾ ergeben:



Ein weiteres Beispiel für die ungleiche Aktivität verschiedener Katalysatoren bietet die Anilinschwarzdarstellung⁴⁾, bei welcher das

¹⁾ Goldschmidt u. Larsen, Zetschr. f. physik. Chem. 48 (1904) 424.

²⁾ Ueber das Verhalten verschiedener Katalysatoren und des Lichtes bei der Chlorierung des Benzols vgl. Statoi, Zeitschr. f. physik. Chem. 45 (1908) 518, Proc. Soc. Chem. 19, 185 (siehe die Resultate im Kapitel: Definition und Gesetze der Katalyse, S. 175). Siehe auch Hollemanns Abhandlung, betitelt: Studien über die gleichzeitige Bildung isomerer Substitutionsprodukte des Benzols, Rec. trav. chim. Pays-Bas 18 (1899) 267, 19 (1900) 79, 188, 864, 20 (1901) 206, 352.

³⁾ Siehe weiter unten.

⁴⁾ Noetting u. Lehne, Geschichte der Anilinschwarzindustrie, Mülhausen 1889; siehe ferner die Entwicklung des Anilinschwarzes, Leipzig 1894; vgl. auch Coquillon, Compt. rend. 82 (1876) 228; Kius, Dinglers polyt. Journ. 212 (1874) 347, Witz, Ebenda 224 (1877) 639; Bull. Soc. Ind. de Rouen (1877) 159; Koechlin, Mont. scient. (1877) 81; Clark, Engl. Patent vom 1. Mai 1875; Nietzki, Ber. d. chem. Ges. 11 (1878) 1098; Goppelsröder, Dinglers polyt. Journ. 223 (1877) 317, 224 (1877) 439; Jeanmaire, Ebenda 224 (1877) 448, Wagner, Ebenda 223 (1877) 631; über ein photographisches Verfahren mittels Anilinschwarz siehe Endemann, Journ. Amer. Chem. Soc. 8 (1886) 189.

Vanadiumchlorid, der spezifische Katalysator¹⁾ der Anilinoxydation, eine tausendmal kräftigere Wirkung besitzt als Mangan²⁾. Kupferverbindungen weisen ebenfalls eine starke katalytische Wirksamkeit³⁾ auf, wofür Rosenstiehl⁴⁾ intermediär entstehende unbeständige Chlorstufen des Kupfers verantwortlich macht. Ungleich aktiv verhalten sich ferner die verschiedenen Chloridlösungen, welche nach Roberts und Brown⁵⁾ das Magnesium zur Einwirkung auf Wasser befähigen, und zwar wirken am stärksten die Salze des Magnesiums; dann folgen in abnehmender Reihe die Salze des Bariums, Strontiums, Calciums, Natriums und Kaliums.

In bezug auf das Anion zeigen sich die Chloride viel aktiver als die entsprechenden Sulfate. Einnert sei auch hier an die im vorigen Kapitel erwähnten Löslichkeitsbeeinflussungen, welche eine fast überall zum Vorschein kommende bestimmte Reihenfolge der wirksamen Kationen und Anionen erkennen lassen. Für die Anionen lautet dieselbe in abnehmender Richtung: SO_4 , Cl, Br, J, NO_3 ; für die Kationen: Na, K, NH_4 .

In einzelnen Fällen sind auch vollständigere Kationenreihen aufgestellt worden, so von Geffken⁶⁾, der bei verschiedenen Lösungen die Reihe fand: Na, K, Rb, Li, Cs, NH_4 , von Biltz⁷⁾ beim Phenylkarbamid, wo die Alkalinitrate die Reihe bilden: Na, K, Li, Rb, NH_4 , Ca, von Hofmeister⁸⁾ und Pauli⁹⁾ die Reihenfolge (steigend) SO_4 , HPO_4 , CH_3COO , Cl, NO_3 , Br, J, CuS und Li, Na, K, NH_4 für das Lösungsvermögen¹⁰⁾ des Eiweißes, von Schroeder¹¹⁾ für den Schmelz-

¹⁾ Noch $\frac{1}{10000}$ vom Gewicht des Anilins ist merklich wirksam.

²⁾ Guyard, Bull. Soc. Ind. Rouen (1876) 128; siehe ferner Derselbe, Bull. Soc. Chim. Paris 25 (1876) 58; Mont. scient. (1876) 355; Dingers polyt. Journ. 222 (1876) 890.

³⁾ Im übrigen haben sich bei der Oxydation bewährt: Natriumpersulfat [Zeitschr. f. angew. Chem. (1898) 845] und Mangandioxyd in Schwefelsäure [Reiz Thurdosin, Nr. 110 796 (1897)]

⁴⁾ Rosenstiehl, Bull. Soc. Ind. Mulhouse (1885) 481, (1876) 298; Bull. Soc. Chim. Paris 25 (1876) 356; Dingers polyt. Journ. 223 (1877) 638; siehe ferner Wurtz, Dict. de chim. 1, 877 u. Suppl. 166, Koechlin, Mont. scient. 7, 769.

⁵⁾ Charlotte Roberts u. Luise Brown, Journ. Amer. Chem. Soc. 25 (1903) 801.

⁶⁾ Geffken, Zeitschr. f. physik. Chem. 49 (1904) 257.

⁷⁾ Biltz, Ebenda 43 (1903) 41.

⁸⁾ Hofmeister, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmacol. 28 (1891) 210.

⁹⁾ Pauli, Pfügers Archiv 78 (1899) 815; Hofmeisters Beiträge 3 (1902) 225; vgl. ferner Spiro, Ueber physikalische und physiologische Selektion, Straßburg 1897.

¹⁰⁾ Das Fällungsvermögen sinkt in derselben Reihenfolge.

¹¹⁾ v. Schroeder, Zeitschr. f. physik. Chem. 45 (1903) 75; siehe ferner

punkt der Gelatine¹⁾, von Hoerber²⁾ auf Grund seiner eigenen Versuche und derjenigen Overtons³⁾ für den Einfluß der Salze auf die Erregbarkeit der Muskeln, von Grützner⁴⁾ und Mathews⁵⁾ für die Nervenirregbarkeit. Diese Reihen gewinnen an Interesse noch dadurch, daß sie geeignet sind, eine Beziehung herzustellen zwischen der Löslichkeitsbeeinflussung durch Salze und anderen Eigenschaften der nämlichen Salzlösungen; denn wir finden ganz analoge Reihen wieder bei der Dissoziationsvermehrung⁶⁾, welche starke und schwache Säuren⁷⁾ bei Neutralsalzzusatz erfahren, und die sich in der Geschwindigkeitsvermehrung von Rohrzuckerinversion und Esterspaltung⁸⁾

Wolfgang Ostwald, Pflügers Archiv 108 (1905) 563, 109 (1905) 277; Spiro, Hofmeisters Beiträge 5 (1904) 276.

¹⁾ Ueber denselben Gegenstand handelt eine Untersuchung von Pauli, Pflügers Archiv 71 (1898) 383; Hofmeisters Beiträge 2 (1902) 1.

²⁾ Höber, Pflügers Archiv 106 (1905) 599, 632.

³⁾ Overton, Ebenda 105 (1904) 176.

⁴⁾ Grützner, Ebenda 53 (1893) 82, 58 (1894) 69.

⁵⁾ Mathews, Science 15 (1902) 492, 17 (1908) 729; Amer. Journ. Physiol. 11 (1904) 455; vgl. ferner Hober's mikroskopische Feststellung der mit der Erregbarkeit zusammenhängenden Veränderung des Nerven-Zentralbl. f. Physiol. 19 (1905) 390; siehe auch Mayrs Untersuchung, Hofmeisters Beiträge 7 (1906) 548, über die Veränderung der Elemente des Rückenmarks unter dem Einfluß von Salzlösungen, und die Beobachtungen von Greeley, Biological Bull. 7 (1904) 1, an Paramazien.

⁶⁾ Arrhenius, Zeitschr. f. physik. Chem. 31 (1899) 197; Zeitschr. f. Elektrochem. 6 (1899) 10.

⁷⁾ Wie schon an anderer Stelle bemerkt wurde, findet bei schwachen Säuren eine Dissoziationsvermehrung nur dann statt, wenn das Salz nicht mit der Säure gleichionig ist.

⁸⁾ Dagegen dreht sich für den Neutralsalzeinfluß bei der Esterverseifung durch Basen die angegebene Reihenfolge um, und das nämliche gilt für die Beeinflussung der katalytischen Wirkung der OH-Ionen, welche Kälischen, Zeitschr. f. physik. Chem. 33 (1900) 129, gefunden hat. Die folgende Tabelle, welche die Resultate des letztgenannten Forschers bei der Spaltung und Bildung des Diacetonalkohols, sowie diejenigen von Arrhenius, Ebenda 1 (1887) 116, 28 (1900) 328, bei der Esterverseifung wiedergibt, mögen den Neutralsalzeinfluß bei der Wirksamkeit der Hydroxylionen illustrieren.

	k	Erhöhung in Prozent	
		Kälischen	Arrhenius
0,0942 norm NaOH	0,02181	—	—
0,0942 „ NaOH + 0,942 norm. NaCl	0,01693	— 22,4	— 11,8
0,0942 „ NaOH + 0,942 „ NaNO ₃	0,01559	— 28,5	— 22,4
0,0942 „ NaOH + 0,942 „ Na ₂ S ₂ O ₃	0,02079	— 4,7	+ 1,8
0,0942 „ NaOH + 0,942 „ Na ₂ SO ₄	0,02287	+ 4,9	+ 12,1

kund gibt¹⁾, und ferner zeigte sich, daß die innere Reibung der Salzlösungen in der nämlichen Reihenfolge²⁾ abfällt, indem den Kationen entspricht: Na, K, NH₄ und den Anionen: SO₄, Cl, NO₃, Br, J.

Es ist diese Beziehung der inneren Reibung zur „Neutralsalzwirkung“ von nicht geringerer Wichtigkeit wie die experimentellen Befunde von Buchböck³⁾ u. a.⁴⁾, welche die Bedeutung dieses Fak-

(Die Werte von Arrhenius beziehen sich nicht auf die Konzentration 0,942, sondern auf 1,000 für das zugesetzte Neutralsalz.) Dem Parallelismus entsprechend weist auch die Löslichkeitsbeeinflussung eine Umkehrung des Neutralsalzeinflusses auf mit einem Wechsel der Reaktion der Lösung, wie dies Posternak, Ann. de l'Inst. Pasteur 15 (1901) 85, bei dem Erweis von *Picea excelsa* in saurer und alkalischer Lösung gezeigt hat. Vgl. ferner Hardy, Zeitschr. f. physik. Chem. 33 (1900) 385. Das kolloidale Platin ist ebenfalls in saurer und alkalischer Lösung ungleich empfindlich gegenüber der fallenden Kraft von Zusätzen [Billitzer, Zeitschr. f. physik. Chem. 45 (1903) 307], welche letztere mit der Wertigkeit und dem elektrolytischen Lösungsdruck der fallenden Ionen zusammenhängt. Vgl. über den Einfluß der Wertigkeit. Schulze, Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 25 (1882) 481, 27 (1884) 320; Freundlich, Zeitschr. f. physik. Chem. 44 (1903) 135. Whetham, Journ. of Physiol. 24 (1899) 301. Ueber den Einfluß der elektrolytischen Lösungstension: Freundlich, loc. cit.; Neisser u. Friedemann, Münchener med. Wochenschr. 1904, Nr. 19; Bechhold, Zeitschr. f. physik. Chem. 48 (1904) 406. Ferner ist für die Fällbarkeit durch Kationen oder Anionen der positive oder negative Charakter eines kolloidalen Körpers von Wichtigkeit, da nach Hardy, Zeitschr. f. physik. Chem. 33 (1900) 385, die kathodischen Kolloide durch Anionen, die anodischen durch Kationen [bzw. entgegengesetzt geladene Kolloide, Linder u. Pierson, Journ. Chem. Soc. 71 (1897) 512; Bilts, Ber. d. chem. Ges. 37 (1904) 1118] gefällt werden. Ferner kommt die Wanderungsgeschwindigkeit der fallenden Ionen in Betracht, Freundlich (loc. cit.), sowie der Dissoziationsgrad, Hardy, Journ. of Physiology 24 (1899) 391; Journ. Chem. Soc. 67 (1895) 63, und endlich die Konzentration des fallenden Ions, vgl. ferner die Arbeiten von Loeb u. a. (loc. cit.), siehe z. B. Zeitschr. f. physik. Chem. (Ref.) 45, 388. Ueber Kolloide vgl. Bredig's Handbuch der physikalischen Chemie und Wolfgang Ostwalds Kolloidchemie, 1909.

¹⁾ Löwenthal u. Lenssen, Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 85 (1862) 321, 401, Ostwald, Ebenda [N. F.] 23, 209, 28 (1883) 449, 29 (1884) 385, 31 (1885) 307; Zeitschr. f. physik. Chem. 1 (1887) 78; Spohr, Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 32 (1885) 32, 33 (1886) 265; Zeitschr. f. physik. Chem. 2 (1888) 194; Arrhenius, Ebenda 1 (1887) 110, 4 (1889) 226, 28 (1899) 327; Euler, Ebenda 32 (1900) 948; Ber. d. chem. Ges. 33 (1900) 3202; vgl. ferner Levites, Bull. Soc. Chim. Paris 30 (1903) 628; Journ. Soc. physical Chem. (Ref.) 34, 439; Lundén, Zeitschr. f. physik. Chem. 49 (1904) 189; siehe ferner die früheren Kapitel S. 109, 111, 378, 488.

²⁾ Sprung, Ann. d. Physik [2] 159 (1876) 1; Slotte, Ebenda [3] 14 (1881) 13; J. Wagner, Zeitschr. f. physik. Chem. 5 (1890) 81.

³⁾ Buchböck, Zeitschr. f. physik. Chem. 23 (1897) 123, 34 (1900) 329.

⁴⁾ Loc. cit. in den beiden vorbeigehenden Kapiteln (siehe S. 360), sowie im Kapitel: Definition und Gesetze der Katalyse, S. 174.

tors in der Katalyse klargelegt haben. Es ist möglich, daß einige Beschleunigungen oder Verzögerungen infolge einer Strukturveränderung organischer Katalysatoren ihre Erklärung in einer Aenderung der inneren Reibung durch bestimmte Substituenten finden werden.

Wie Reyher¹⁾ gezeigt hat, wird die innere Reibung bei den Säuren vergrößert durch den Ersatz von Wasserstoff durch Methyl, Hydroxyl und Natrium²⁾, bei den Salzen durch Substitution eines Wasserstoffs durch Methyl und die Nitrogruppe, während ein Ersatz von Wasserstoff durch Hydroxyl bei den Salzen die innere Reibung verkleinert. Auch nimmt mit wachsender innerer Reibung einer Lösung die Leitfähigkeit ab und umgekehrt, ohne daß jedoch eine einfache Beziehung zwischen Viskosität und Leitfähigkeit besteht³⁾. Möglicherweise hängt z. B. der große Einfluß der Isomerie der Säuren, welchen Ostwald⁴⁾ bei der Rohrzuckerinversion beobachtete, zusammen mit der inneren Reibung.

Als Beispiel für diesen Isomerieeinfluß führt Ostwald an, daß die Methylglykolsäure $\text{CH}_3\text{O}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ stärker ist als die Milchsäure $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{COOH}$ und als die Glykolsäure $(\text{OH})\text{CH}_2-\text{COOH}$ ⁵⁾. Die Glykolsäure zeichnet sich aber durch den Besitz eines Hydroxyls, die Milchsäure durch den Besitz einer Methyl- und einer Hydroxylgruppe⁶⁾ vor der Methylglykolsäure aus, und gerade diese Gruppen sind es, für welche Reyher den reibungsvermehrenden bzw. leitfähigkeitsvermindernden Einfluß festgestellt hat.

Die innere Reibung ist jedoch nur ein Moment von vielen, welche hier in Betracht zu ziehen sind. So ist der Einfluß der Isomerie, welchen Eder⁷⁾ bei den Sensibilisatoren chemischer Prozesse festgestellt hat, mit der Verschiebung der Absorptionsbanden

¹⁾ Reyher, Zeitschr. f. physik. Chem. 2 (1888) 744

²⁾ Starke und schwache Säuren verhalten sich jedoch ungleich, indem bei den letzteren ein Ersatz von Wasserstoff durch Natrium eine sehr starke Vermehrung, bei den ersteren nur eine geringe Vermehrung der inneren Reibung zur Folge hat.

³⁾ Siehe auch über das Verhältnis der Viskosität von Lösungsgemischen gewisser Salze zu ihrem Ionisationszustand Barnes, Trans Nova Scot. Inst. Sc. 10 (1899/1900) 118.

⁴⁾ Ostwald, Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 29 (1884) 385

⁵⁾ In ähnlicher Weise ist auch die Methylmilchsäure stärker als die Milchsäure. Vergleichbare Verhältnisse fand Ostwald ferner bei den Methyl- und Aethylderivaten der Malonsäure und der Brenzweinsäure.

⁶⁾ Ostwald findet eine ausnehmend große Wirkungssteigerung der Säuren, wenn sich Hydroxyl und Karboxyl in benachbarter Stellung befinden.

⁷⁾ Eder, Monatsb. f. Chem. 7 (1886) 331.

in Zusammenhang zu bringen, die eine Stellungenänderung der Substituenten nach sich zieht, und eine Aenderung der Lage der Absorptionsbanden kann auch in anderen Fällen in Frage kommen, wo eine Lichtreaktion durch verschiedene anorganische oder organische Substanzen eine Beschleunigung erfährt, wie z. B. bei der Sauerstoffaufnahme der trocknenden Öle¹⁾.

Von Wichtigkeit ist die Natur des Katalysators ferner bei elektrolytischen Reaktionen, und zwar sowohl in bezug auf die Geschwindigkeit, wie im Zusammenhang mit der letzteren in bezug auf die Art der entstehenden Produkte²⁾. Als Beispiel hierfür sei, außer den im vorigen Kapitel genannten, die elektrolytische Reduktion des Nitrobenzols angeführt³⁾.

¹⁾ Siehe das folgende Kapitel, sowie das Kapitel: Die Theorien der Katalyse, S. 124.

²⁾ Erinuert sei hier an die Ausführungen im Kapitel: Definition und Gesetze der Katalyse, S. 175 ff. Ueber die scheinbare Aenderung der Reaktionsbahn durch den Katalysator siehe die Arbeiten von Knoevenagel und Tomaszewski, Ber. d. chem. Ges. 36 (1903) 2829; Zeitschr. f. physik. Chem. 51 (1905) 384; Knoevenagel u. Heckel, Ber. d. chem. Ges. 36 (1903) 2816, 2828; Knoevenagel u. Fuchs, Ebenda 36 (1903) 2848, Tanatar, Bull. Soc. Chim. Paris 30 (1903) 817, 818; Zeitschr. f. physik. Chem. 40 (1902) 475, 41 (1902) 87; siehe auch über die Katalyse des Hydrazins: Purgotti u. Zanichelli, Gaz. chim. ital. 34 (1904) 178.

³⁾ Es ist jedoch die Frage, ob bei dieser Reduktion tatsächlich eine katalytische Beeinflussung von seiten des Elektrodenmaterials beteiligt ist. Vgl. die folgenden verschiedenartigen Anschauungen: Elbs, Chem.-Ztg. 17 (1893) 209 und Zeitschr. f. Elektrochem. 2 (1895/96) 474, führt die spezifische Wirkung von Blei- und Zinkelektroden auf eine chemische Reaktion zwischen Metall und Depolarisator zurück und betrachtet die Reduktion als einen rein chemischen Vorgang. Haber, Zeitschr. f. physik. Chem. 32 (1900) 198; Zeitschr. f. Elektrochem. 4 (1897/98) 506, nimmt, ähnlich wie etwas später Tafel, Zeitschr. f. physik. Chem. 34 (1900) 199, an, daß die Wasserstoffionen in saurer, die Natriumionen in alkalischer Lösung die Reduktion bewirken, und er bringt den Einfluß des Metalls nur mit dessen Potentialwert in Zusammenhang. Chilesotti, Zeitschr. f. Elektrochem. 7 (1900/01) 768, glaubt, daß der elektrische Strom das Nitrobenzol in Gegenwart von Kupfer- oder Ferrisalzen erst zu Arylhydroxylamin reduziere, unter gleichzeitiger Bildung von schwammigem Kupfer- oder Ferrisalz, welche Substanzen dann das Arylhydroxylamin zu Anilin unter Rückbildung von Cu-Ion oder Ferrion weiter reduzieren. Caspari, Zeitschr. f. physik. Chem. 30 (1899) 89, nimmt an, daß die verschiedene Ueberspannung (siehe Nernst, Theoretische Chemie) an den betreffenden Metallen eine ungleiche Reduktionsenergie bedinge (der höheren Ueberspannung entspricht eine stärkere Reduktionsenergie), was Lüb und Moore, Zeitschr. f. physik. Chem. 47 (1904) 418, für angreifbare Elektroden nicht annehmen, wohl aber für nicht angreifbare. Für beide Arten Elektroden ist dagegen ihr Potential bestimmend, und bei gleichem Potential muß an allen Elektroden die Reduktionsenergie gleich sein.

Elbs¹⁾ zeigte, daß der Ersatz einer Platinkathode durch Zink oder Blei die Anilmbildung stark begünstigt; auch leistet das nämliche wie die Veränderung des Kathodenmaterials der Zusatz der entsprechenden Metallsalze, da, wie Boehringer²⁾ gezeigt hat, und Elbs und Silbermann bestätigt haben³⁾ der Zusatz eines Metallsalzes⁴⁾ wie eine Kathode aus dem Metall des Salzes wirkt⁵⁾. Ganz ähnliche Verhältnisse fand Tafel⁶⁾ bei der elektrolytischen Reduktion von Salpetersäure in Gegenwart von Salzsäure oder Schwefelsäure.

An Blei- und Quecksilberelektroden⁷⁾ wurde besonders viel Hydroxylamin gebildet, dann folgen in abnehmender Reihe: Zinn, Wismut, Kadmium, Nickel, Kohlenstoff, Aluminium, Silber und Kupfer.

Einer Minderausbeute an Hydroxylamin entspricht im allgemeinen eine Mehrausbeute an Ammoniak⁸⁾. Nur beim Silber bestehen die Reduktionsprodukte im wesentlichen aus Stickoxyden. Beim Palladium findet demgegenüber nur eine minimale, beim Platin überhaupt keine Reduktion statt, und ein Zusatz von Platinsalz verhindert im

¹⁾ Elbs, Chem.-Ztg. 17 (1893) 209; Zeitschr. f. Elektrochem. 2 (1898/99) 472, siehe auch Löb, Ebenda 4 (1897/98) 480, 9 (1903) 470; Ber. d. chem. Ges. 31 (1898) 2087, 42 (1909) 3987.

²⁾ Boehringer u. Söhne, D.R.P. Nr. 116942 u. 117007.

³⁾ Für Zinksalze.

⁴⁾ Boehringer verwendet bei der Reduktion des Nitrobenzols Zinn-, Kupfer-, Eisen-, Chrom-, Blei- oder Quecksilbersalze, und Löb, Zeitschr. f. Elektrochem. 7 (1900/01) 320, 383, 597, zeigte, daß die Benzidinbildung, vgl. über die Benzidinumlagerung Potter van Loon, Compt. rend. (1904) 1, 792; Rec. trav. chim. Pays-Bas 23 (1904) 62, aus Azobenzol oder Azoxybenzol in salzsauren Elektrolyten sowohl bei einer Zinnkathode als bei einer indifferenten Kathode und Zinnsalzzusatz gelingt, während dies bei einer Platin- oder Quecksilberkathode nicht der Fall ist. Auch zeigte Löb (Ebenda), daß genau so wie in saurer Lösung auch in alkalischer Lösung die Natur der Kathode auf die resultierenden Produkte von Einfluß ist. Während an einer Platinkathode fast ausschließlich Azoxybenzol entsteht, bildet sich an Blei-, Zink- und Zinnkathoden (resp. an indifferenten Elektroden unter Zusatz der betreffenden Salze) Azobenzol (Farbenwerke vormals Bayer u. Co.: D.R.P. Nr. 121899 u. 121900), und an Kupferkathoden Anilin. Boehringer u. Söhne, D.R.P. Nr. 130742; Löb u. Moore, Zeitschr. f. physik. Chem. 47 (1904) 418, fanden, daß die Ausbeute an Anilin quantitativ wird durch Zusatz von Kupferpulver.

⁵⁾ Statt einer Zinnkathode kann man also ein Zinnsalz und eine indifferente Elektrode verwenden.

⁶⁾ Tafel, Zeitschr. f. anorg. Chem. 31 (1902) 289.

⁷⁾ Sowie amalgamierten Elektroden.

⁸⁾ Für Kupferkathoden beträgt die Ausbeute an Ammoniak 99%. Temperaturerhöhung vermehrt dieselbe, Temperaturerniedrigung führt dagegen zu einer Vermehrung der Ausbeute an Hydroxylamin, was auch zu erwarten ist, da die Reduktion bis zum Ammoniak einem längeren Reduktionsweg entspricht.

Einklang mit den soeben erwähnten Resultaten von Boehringerr die Reduktionswirkung aller Kathoden.

Dieses Verhalten des schwer angreifbaren Platins und Palladiums wurde mit der Ansicht von Tafel übereinstimmen, daß die katalytische Einwirkung des Kathodenmaterials darauf zurückzuführen sei, daß das von diesem Forscher angenommene, primär entstehende Reduktionsprodukt Dihydroxylamin mit dem Kathodenmetall reagiert. Jedenfalls wird man sich aber die im Kapitel „Definition und Gesetze der Katalyse“ angegebene Ursache für die scheinbare Aenderung der Reaktionsbahn mit dem Wechsel der Katalysatoren vergegenwärtigen müssen und wie dort auch die Vermehrung der Ausbeute dem Umstand zuschreiben, daß ein Katalysator von zwei nebeneinander verlaufenden Reaktionen nur die eine beschleunigt (vgl. S. 175 ff.).

Eine solche Vermehrung der Ausbeute beobachteten Imhoff¹⁾, Coppadoro²⁾, E. Müller und Förster³⁾ bei der elektrolytischen Darstellung der Chlorate und Hypochlorite, sowie der Bromate und Jodate⁴⁾, wenn Chromat, Bichromat, Alkalikarbonat und Natriumchlorid zugesetzt wurden. Erwähnt sei ferner die katalytische Beschleunigung der Ozonzersetzung⁵⁾ unter dem Einfluß des Elektrodenmaterials, welche Kremann⁶⁾ für die schlechten Ausbeuten⁷⁾ bei der Ozondarstellung verantwortlich macht⁸⁾. Auch die Alkaliperoxyde zer-

¹⁾ Imhoff, D.R.P. Nr. 110 420 u. 110 505 (1898).

²⁾ Coppadoro, Ann. Soc. Chim. Mailand 5 u 6 (1906)

³⁾ E. Müller u Foerster, Zeitschr. f. Elektrochem. 5 (1895) 468, 7 (1901) 998, 8 (1902).

⁴⁾ Ueber katalytische Zersetzung des Natriumchlorats siehe Wiederhold, Ann. d. Physik [3] 116 (1882) 171

⁵⁾ Die mit der Ozonzersetzung zusammenhängende Verwendung des Ozons bei der Mehlfärbung wird durch Verunreinigungen beschleunigt, weshalb sich, wie Fleurent, Bull. Soc. Chim. Paris 35 (1906) 381, gefunden hat, das aus der Luft dargestellte Ozon wirksamer erweist als das aus reinem Sauerstoff erhaltene.

⁶⁾ Kremann, Zeitschr. f. anorg. Chem. 36 (1903) 403.

⁷⁾ Kremann erhielt bei Verwendung einer Bleiperoxydspitze 3,5 % Ozon, bei Platin weniger als 2% in schwefelsaurer Lösung, und in chromsaurer oder phosphorsaurer Lösung waren die Ausbeuten noch geringer. In alkalischer Lösung erhält man nur Spuren von Ozon.

⁸⁾ Bei der Ozondarstellung haben sich Wasserstoff, Stickstoff, Siliziumfluorid und Wasser als positive Katalysatoren erwiesen. Hautefeuille u. Chapuis, Compt. rend. 91 (1880) 762; siehe ferner über Ozonbildung: Gräfenberg, Zeitschr. f. anorg. Chem. 36 (1903) 355, welcher bei Gegenwart von Kobaltosulfat als Katalysator das Bildungspotential des Ozons an Bleiperoxydspitzen bestimmte. Er nimmt reversible Ozonbildung an: $O_3 + 3H_2O = 6OH + 6H^+$. Ueber elektrolytische Sauerstoffbildung siehe schon Hofmann, Ann. Chem. 132 (1867) 416.

setzen sich leicht und entwickeln unter der Einwirkung von Spuren Kupfersulfat oder Nickelsulfat Sauerstoff, wie Joubert¹⁾ gefunden hat. Es verhalten sich die Alkaliperoxyde²⁾ in bezug auf die Abgabe von Sauerstoff demnach ähnlich dem Calciumhypochlorit³⁾, das nach Joubert⁴⁾ durch die Salze des Mangans, Chroms, Kobalts, Nickels und Eisens zur Sauerstoffentwicklung veranlaßt wird.

Wie bei elektrolytischen Prozessen, so spielt auch bei Reaktionen, welche bei erhöhter Temperatur verlaufen, die Natur der Katalysatoren eine nicht unwesentliche Rolle.

Schon ein Blick auf die große Zahl der mehr oder weniger differierenden Kontaktkörper⁵⁾, welche bei der Darstellung des Schwefelsäureanhydrids Eingang gefunden haben, vermag dies zu illustrieren.

¹⁾ Joubert, Compt. rend. 134 (1902) 778

²⁾ Ähnlich verhält sich das Bariumperoxyd, welches Wanklyn zur Sauerstoffdarstellung vorgeschlagen hat (Patent vom 2. November 1872). Er zeigte, daß beigemengtes Kupferoxyd seinen Sauerstoff an Aetzbaryt abgibt, um sich hierauf an der Luft wieder zu oxydieren, während das gebildete Bariumperoxyd Sauerstoff entwickelt.

³⁾ D.R.P. Nr. 157 171.

⁴⁾ Joubert, Journ. Soc. Chem. Ind. 1907, 920; franz. Patent Nr. 375 816 (1906), D.R.P. Nr. 157 171. Vgl. damit die Zersetzung des Chlorkalks durch dessen spezifischen Katalysator, das Kobaltoxyd. Heßmann, Ann. Chem. 134 (1865) 69, siehe ferner E. Müller, Zeitschr. f. anorg. Chem. 54 (1907) 417

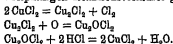
⁵⁾ Es verwendete Phillips, Engl. Patent Nr. 6096 (1881), Platindrähte oder fein verteiltes, rotglühendes Platin in einem rotglühenden Porzellanrohr, Döbereiner (1832) reines Platin, Magnus (1832) Platinschwamm (siehe auch Hofmann, Kuhlmann (1838) und Piria (1855), Nuovo Cimento 2 (1855) 29, Jahresberichte d. Chem. 1855, 308], Jullion, Engl. Patent Nr. 11 425 (1846), wie auch Petrie, Engl. Patent Nr. 590 (1852) Platinasbest, Schneider (1847) platinierter Bimsstein, Laming (1848) mit Bimsstein präparierten Bimsstein, Engl. Patent Nr. 12 264, Blondeau, Compt. rend. 29 (1849) 405, rotglühenden Ton, Thornthwaite, Engl. Patent Nr. 188 (1854), platinierter Körper, sowie Oxyde des Chroms und des Eisens, welche neben Kupferoxyd und anderen zur Rotglut einwirkenden Metalloxyden auch Wöhler und Mahla, Ann. Chem. 81 (1852) 255, sowie Robb, Engl. Patent Nr. 781 (1853), Triemann, Engl. Patent Nr. 982 (1854), und Schmerzahl u. Bouck, Engl. Patent Nr. 188 (1853) neben Platindraht, Platinfolie, Kohle und anderen porösen Substanzen (siehe weitere Patente bei Lunge, Handbuch der Sodaindustrie) in Anwendung brachten. Petrie, Engl. Patent Nr. 183 (1856), verwendete Quarz, Lange und Göpper, Franz. Patent Nr. 123 907 (1878), erhitzten die aus Pyritasche oder Platinschwamm usw. bestehende Kontaktmasse zur Rotglut in präparierten Graphittiegeln und ließen die gebildete Schwefelsäure direkt auf Anthracin einwirken, siehe ferner Rath, D.R.P. Nr. 22 118 (1883), Messel, Engl. Patent Nr. 1201 (1878). Mit verschiedenen hitzefesten und möglicherweise die katalytische Aktion unterstützenden Tragersubstanzen sind Platin [Klaudy u. Efrém, D.R.P. Nr. 118 705 (1899), Schroder u. Gillo, D.R.P. Nr. 102 244,

Ebenso sind die verschiedenartigsten Substanzen beim Deacon-Prozeß¹⁾ auf ihre katalytische Wirksamkeit hin untersucht worden.

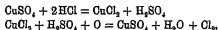
siehe über den Prozeß Schröder-Grillo: F. Meyer, Journ. Soc. Chem. Ind. 22 (1908) 848; Goldenberg u. Geromont u. Co., D.R.P. Nr. 119279; Neumann, D.R.P. Nr. 188508 (1906); Neuendorf, D.R.P. Nr. 127846 (1899)], und verschiedene Metalloxyde [Porter, Amerik. Patent Nr. 612 614 (1898)] in den Handel gebracht worden. Eine vergleichende Untersuchung der Wirkung dieser Oxyde, Fe-, Cu-, Co-, Mn- und Kupferoxyd, mit Platin-, Palladium- und Iridiumpräparaten hat Winkler, D.R.P. Nr. 4566 (1878), zum Schluß gebracht, daß die letzteren den erstgenannten überlegen sind. Auch Präparate von seltenen Erden sind mit Erfolg zur Anwendung gekommen (Hölbling u. Ditz, D.R.P. Nr. 142 144, 149 677). Ferner wird verwendet: mit Phosphorsäure imprägnierter Asbest, Saubermann, D.R.P. Nr. 125 988; Comp. Paris de Conc. d'aniline; Franz. Patent Nr. 318 770 (1902); mit Vanadinsäure getränkter Asbest, de Haën, D.R.P. Nr. 128 166 (1900); Häußermann, Chem.-Ztg. 26 (1902) 6; vgl. Küster u. Franke, Zeitschr. f. anorg. Chem. 42 (1904) 453, Tantaloxyside und verwandte Körper, Bouard u. Loyer, Franz. Patent Nr. 321 573; Eisenoxyside, Lunge u. Pollitt, Zeitschr. f. angew. Chem. 15 (1902) 1105; Lunge u. Berl, Zeitschr. f. anorg. Chem. 44 (1905) 264; Zeitschr. f. angew. Chem. 18 (1905) 252, Lunge u. Reinhardt, Ebenda 17 (1904) 1041, arsenige Säure. Ueber eine Modifikation des Kontaktverfahrens, das darin besteht, daß man schweflige Säure und Sauerstoff aus Sulfaten durch Destillation gewinnt, siehe Neale, Engl. Patent vom 14. März 1876.

¹⁾ Der gewöhnlichen Annahme, daß der Deacon-Prozeß in den beiden Phasen:

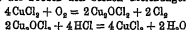
$2\text{CuCl}_2 = \text{Cu}_2\text{Cl}_2 + \text{Cl}_2$ und $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 + 2\text{HCl} + \text{O} = \text{H}_2\text{O} + 2\text{CuCl}_2$
verläuft, siehe Levi u. Bettoni, Gaz. chim. ital. 35 (1905) I, 320, vgl. Ber d. chem. Ges. 5 (1872) 589, hat Wichelhaus, Vorles. d. chem. Technologie, 1906, die Ansicht eines dreiphasigen Reaktionsverlaufes gegenübergestellt.



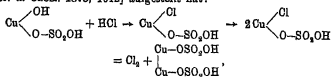
Hensgen (im folgenden) hält eines der beiden folgenden Reaktionsschemen für wahrscheinlich:



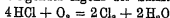
während Ostwald, Grundlinien d. anorg. Chem. (1900) 639, der einfacheren Anschauung zuneigt, daß der Prozeß den beiden Gleichungen:



entspricht. Im Gegensatz zu dem komplizierten Reaktionsmechanismus, den Wislicenus [Vortrag in der „Société helvétique des sciences naturelles“ (Schaffhausen), Jahresber. d. Chem. 1878, 1012] aufgestellt hat:



Zuerst war es der Bimsstein, welchen Oxland¹⁾, wie auch später Wigg²⁾, als beschleunigendes Agens der Salzsäureoxydation:



patentieren ließ.

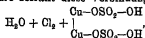
Den Bimsstein versuchte 1846 Jallon durch Platinschwamm zu ersetzen, während Weldon³⁾ Platinasbest in Anwendung brachte.

1856 erhielt Vogel⁴⁾ das Chlor, indem er Kupferchlorid auf Rotglut erhitze: $2\text{CuCl}_2 = 2\text{CuCl} + \text{Cl}_2$ und das gebildete Kupferchlorür durch Salzsäure und Luft wieder in Kupferchlorid überführte,

unter Aufnahme von Sauerstoff und Salzsäure geht dieses Sulfat über in:



In Gegenwart von Salzsäure zerfällt diese Verbindung in:



[das so regenerierte Sulfat würde sich dann von neuem mit Sauerstoff und Salzsäure in der genannten Weise umsetzen], im Gegensatz zu diesem Reaktionsmechanismus kommen Levi und seine Mitarbeiter [Levi u. Bettoni, loc. cit., Levi u. Voghera, *Gaz. chim. ital.* 36 (1906) 513] wieder auf die zuerst erwähnte, von Deacon vertretene Ansicht zurück. Mit dem Gleichgewicht im Deacon-Prozeß beschäftigen sich Lewis, *Journ. Amer. Chem. Soc.* 28 (1906) 1880 und Vogel v. Falckenstein, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 12 (1906) 763, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 59 (1907) 318. Der Deacon-Prozeß setzt sich zusammen aus dem Wasser- und Salzsäuregleichgewicht, entsprechend dem Schema: $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}_2 + \text{O}_2$; $4\text{HCl} \rightleftharpoons 2\text{H}_2 + 2\text{Cl}_2$. Für Kupferchlorid ist nachgewiesen, daß neben ihm noch eine niedrigere Oxydstufe besteht, und es tritt ein Gleichgewicht ein zwischen $2\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons 4\text{HCl} + \text{O}_2$, den beiden Oxydationsstufen des Katalysators. Siehe ferner über den Deacon-Prozeß außer den Arbeiten von Deacon (siehe im folgenden): Hollefiund, Patent vom 22. März 1872; Jurisch, *Dinglers polyt. Journ.* 221 (1876) 356, 222 (1876) 366, 567; Turco, *Atti della fondazione Scient. Cagnola, Mailand* 20 (1906); Lunge u. Marmier, *Zeitschr. f. angew. Chem.* 10 (1897) 105; Marmier, *Inaug.-Dissert.*, Zürich 1897; Dieffenbach, *Jahresber. d. Chem.* 1903, 325. Vgl. mit dem Deacon-Prozeß auch die Abhandlung von Wurtz über Kontaktwirkungen bei der wechselseitigen Zersetzung des Kupferhydrürs und der Salzsäure [*Ann. Chem.* 52 (1844) 256].

¹⁾ Oxland, Patent vom 2. Februar 1840 u. 1845; siehe Lunge u. Naville's Werk über die Soda- und Schwefelsäurefabrikation, 1888.

²⁾ Wigg, Patent vom 12. Mai 1878.

³⁾ Weldon, *Dinglers polyt. Journ.* 218 (1871) 128, 227 (1877) 409; siehe auch Weldon, *Engl. Patent* vom 1. u. 5. Februar 1872, 21. Mai 1872, 11. Februar 1873, 11. März 1873.

⁴⁾ Vogel, *Dinglers polyt. Journ.* 136 (1855) 287.

ein Verfahren, das im Prinzip auch Laurent¹⁾, Tregomain und Mallet²⁾ anwandten³⁾.

Deacon⁴⁾ führte einen mit Kupfersalzen⁵⁾ oder Salzen des Aluminiums, Eisens, Magnesiums, Natriums usw. präparierten Bimsstein⁶⁾ von hoher Aktivität ein, Henderson⁷⁾ (1871) arbeitete mit Eisenoxyd, Tessié du Motay⁸⁾ (1871) mit Braunstein, Tawsend⁹⁾ (1874) mit Mangan und Magnesiumverbindungen, Hensgen¹⁰⁾ mit Bleisalzen, und Lamy¹¹⁾ hat in Erweiterung der Versuche von Deacon Kupferchlorid, Sulfat und Oxyd, die Oxyde von Eisen, Chrom, Mangan und Blei, Bimsstein, Glas und Porzellan usw. als Katalysatoren bei der Chlorgewinnung herangezogen.

Neuerdings sind dann die seltenen Erden¹²⁾ von Ditz und Margosches¹³⁾ als sehr geeignete Kontaktsubstanzen beim Deacon-Prozeß aufgefunden und in die Technik eingeführt worden¹⁴⁾. Neueren

¹⁾ Laurent, Engl. Patent 1860.

²⁾ Tregomain u. Mallet, Patent vom 1. Juli 1863 und Zusatz vom 20. Januar 1866.

³⁾ Durch die Luft geht nach dem Verfahren der letztgenannten das Kupferchlorür in Kupferoxychlorid $\text{Cu}_2\text{Cl}_2\text{O}$ über, welches mit Salzsäure Chlor in Freiheit setzt: $\text{Cu}_2\text{Cl}_2\text{O} + 2\text{HCl} = \text{Cu}_2\text{Cl}_2 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

⁴⁾ Deacon, Dingers polyt. Journ. 198 (1868) 540, 200 (1871) 398, 407; Weldon, Ebenda 201 (1871) 354, 209 (1873) 279, 443; Hasenclever, Ebenda 211 (1874) 195; engl. Patent 1871, 1872, 1873, 1875, Patente vom 11 März, 3 u. 25. Mai, 1. Juni 1876, siehe feiner Jurisch, Dingers polyt. Journ. 221 (1876) 356, 488, 222 (1876) 253, 256, 366, 567, 223 (1877) 417, Hurter, Ebenda 224 (1877) 427; Ber. d. chem. Ges. 3 (1870) 875.

⁵⁾ Chlorid und Sulfat.

⁶⁾ Hasenclever, Ber. d. chem. Ges. 7 (1874) 2, Bull. Soc. Chim. Paris 21 (1874) 369, (1876) 57; Dingers polyt. Journ. 211 (1874) 195, 222 (1876) 253; Patent vom 9 Juni 1875, verwendete statt Bimsstein mit Kupfersulfat imprägnierten Ton. Ueber den Gebrauch von Ziegelbrocken siehe unter anderem Lewes (loc. cit.).

⁷⁾ Henderson, zitiert nach Falciola, Die Katalyse in der chemischen Industrie, Neapel 1908, S. 59.

⁸⁾ Tessié du Motay, Ebenda

⁹⁾ Tawsend, Ebenda.

¹⁰⁾ Hensgen, Dingers polyt. Journ. 227 (1878) 309; Chem. Zentralbl. 1878, 206.

¹¹⁾ Lamy, Bull. Soc. Chim. Paris 20 (1873) 2.

¹²⁾ Außer den Oxyden selbst kommen die Salze, insbesondere die Chloride in Anwendung, und zwar sind vor allem die Cerverbindungen in Betracht gezogen worden, weniger diejenigen des Lanthans, Didyms, Praseodyms und Yttriums.

¹³⁾ Ditz u. Margosches, D.R.P. Nr. 150 226 (1908)

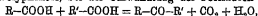
¹⁴⁾ Siehe über weitere Anwendungen der seltenen Erden als Katalysatoren: Ditz, Chem.-Ztg. 43 (1905) 581, bei der Oxydation des Naphthalins zu Phthal säure durch konzentrierte Schwefelsäure an Stelle des Quecksilbers und Kupfers (Wilfarth); vgl. auch Bredig und Brown (loc. cit.), Milbauer bei der Oxy-

Datums ist ferner das von Conroy¹⁾ angegebene Verfahren, das mit Kupfer- und Eisensalzen arbeitet, sowie die Anwendung von Chromaten durch Müller²⁾.

Bei Temperaturen über 600° hat sich nach Vogel v. Falckenstein (loc. cit.) das Platinchlorid als Katalysator bewährt³⁾. Von Bedeutung ist endlich der Prozeß Mond⁴⁾, der sich des Nickeloxids als Katalysator für die Chlorgewinnung bedient.

Eine größere Zahl sowohl positiver als auch negativer Katalysatoren von ungleicher Wirksamkeit hat auch Rohland bei der Erhärtung von Gips, Zement usw. in Form der verschiedensten Elektrolytlösungen gefunden⁵⁾.

dition des Wasserstoffs (loc. cit.); Barbieri u. Volpino, Atti d. Reale Accad. dei Lincei 16 (1907) 899, bei den Gasselbentzündern (zitiert nach Falcicola, loc. cit. S. 73), Fouard, Compt. rend. 142 (1906) 796, 1168, bei der Sauerstoffaufnahme der Polyphenole, bei der Umwandlung der Fettsäuren in Ketone:



Senderens, Bull. Soc. Chim. de France [4] 5 (1909) 905; Compt. rend. 149 (1909) 995; Hébert, Ebenda 143 (1906) 690, bei den Fermentalkationen, wo die seltenen Erden als Paralysatoren fungieren. Vgl. ferner die in den Kapiteln „Den katalytischen verwandte Erscheinungen, S. 248, 249, 250, und Physikalische Faktoren in der Katalyse, S. 424, erwähnten Anwendungen.

¹⁾ Conroy, Rev. gen. des Sciences, 8 Juni (1902) 568

²⁾ Zitiert nach Falcicola, loc. cit. S. 80; siehe ferner für weitere Literatur: Lunge u. Naville, loc. cit. (1888); Dammer, Handb. d. chem. Technologie I, 486; Muspratt, Enzyklopädi. Handb. d. techn. Chem. 2 (1889) 571 ff.

³⁾ Kupferchlorid reicht für diese Temperatur nicht aus, da es durch Schmelzen seine Oberfläche verkleinert und damit seine katalytische Aktivität einbüßt. Schon ein vorübergehendes Erhitzen des Kupferchlorids auf 500° schädigt das Kupferchlorid erheblich. Umgekehrt besitzt das Platintetrachlorid unter 600° nur eine geringe katalytische Wirksamkeit.

⁴⁾ Mond, Engl. Patent Nr. 8308 (1886).

⁵⁾ Rohland, Zeitschr. f. Elektrochem. 10 (1904) 898, 11 (1905) 129; Tonind-Ztg. 26 (1902) Nr. 49, 605, 27 (1903) 1137, Nr. 46, 72, 75, 28 (1904) 389, 29 (1905) Nr. 70, 949, 30 (1906) Nr. 42, 598, Nr. 76, 1251, 30 (1906) 1173 [1] 577, 1250, Nr. 36, 492, Nr. 94, 81 (1907), Chem.-Ztg. 26 (1902) Nr. 69, 30 (1906) 1173, Bull. Soc. Chim. Paris 30 (1903) 540, 772; Zeitschr. f. anorg. Chem. 31 (1902) 437, 35 (1903) 201; Zeitschr. f. physik. Chem. 37 (1901) 257, 41 (1902) 739; Journ. physical Chem. 5 (1901) 556, 643, Zeitschr. f. angew. Chem. 1 (1888) 245, (1903) 1049, der Portlandzement vom physikalisch-chemischen Standpunkt, Leipzig 1903; siehe ferner Arndt, Technische Anwendung der physikalischen Chemie, Berlin 1907, S. 276, 277; Jordis, Zeitschr. f. Elektrochem. 10 (1904) 988, 11 (1905) 228; Schwartz, Tonind-Ztg. Nr. 59, 896; M. Meyer u. Malstatt, Ebenda 29 (1905) Nr. 70, 30 (1906) Nr. 76, 1250; Zeitschr. f. angew. Chem. 19 (1906) 8; Bericht der Sitzung vom 20. Februar 1907 des Vereins deutscher Portlandzementfabrikanten, Tonind-Ztg. Nr. 115, 1026.

In jedem Fall bieten die am ausgiebigsten in der Technik zur Anwendung gelangenden katalytischen Prozesse aus naheliegenden Gründen auch das reichlichste Material zu einem vergleichenden Studium der spezifischen Wirkung der verschiedenen Katalysatoren. Der großen Mannigfaltigkeit der Kontaksubstanzen, welche der Kampf ums Dasein auf industriellem Gebiete für so wichtige Prozesse wie die Darstellung des Schwefelsäureanhydrids und die Chlorgewinnung nach Deacon zutage gefördert hat, steht bei technischen Verfahren, denen ein relativ geringer Anwendungsbereich zukommt, im allgemeinen auch eine spärlichere Zahl von Katalysatoren gegenüber.

So werden bei der Darstellung des Sulfurylchlorids¹⁾ nach der Gleichung: $2\text{SO}_2\text{HCl} = \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_2\text{Cl}_2$ nur Quecksilber, Zinn, Antimon und die Salze der letztgenannten als Reaktionsbeschleuniger angewandt.

Bei der Gewinnung des Schwefels aus einem Gemisch von Schwefelwasserstoff und Luft²⁾ kommen hauptsächlich Eisenoxyd, Pyrit und das Material der Wandung des Ofens³⁾ in Betracht, bei der Darstellung des Phosgens: COCl_2 aus Kohlenoxyd und Chlor wird Holzkohle als Katalysator benutzt, welche letztere auch Lemoine⁴⁾, sowie Senderens⁵⁾ als Katalysator bei Reduktionen in Gegenwart von Alkohol, und Pataky wie Melsens⁶⁾ bei der Darstellung von Salzsäure aus den Elementen verwenden⁷⁾

¹⁾ D.R.P. Nr. 129862; Fischers Jahresber. d. Chem. 1902, 322.

²⁾ Conroy, Die Katalyse in der Industrie, Rev. gen. d. Sciences, 30, Juni 1902. Bei Temperaturen über 400° wird statt des Schwefels allein ein Gemisch von Schwefel, schwefliger Säure, Stickstoff und Wasser erhalten. Ueber die technische Ausnutzung (Ueberführung alles Schwefels in Schwefeldioxyd). Engl. Patent Nr. 1087 (1900); D.R.P. Nr. 178 239.

³⁾ Die Natur der Wandung des Reaktionsgefäßes übt auch einen spezifischen Einfluß aus bei der Dissoziation des Wasserdampfes. Ueber den Einfluß, insbesondere von Platinwandungen auf diese Reaktion siehe Wartenberg u. Löwenstein, Zetschr. f. physik. Chem. 54 (1906) 715. Die Kontaktwirkung eines heißen Platindrabtes auf die Wassereersetzung untersuchte Holt, Phil Mag 18 (1907) 680; siehe auch die Trillatschen Beobachtungen, Compt. rend. 142 (1906) 454, und die größte oder geringere Verbrennung von Zuckersäften, je nach der Entfernung von der Wand; siehe ferner V. Meyer u. Freyer, Ber. d. chem. Ges. 25 (1892) 624, und die übrigen Untersuchungen von V. Meyer und seinen Schülern, sowie die grundlegenden Arbeiten von van't Hoff. Bemerkenswert ist auch eine physiologisch-chemische Beobachtung von Delezenne, Compt. rend. 144 (1907) 506, über den Einfluß der chemischen Natur der Wandungen auf die Aktivierung des pankreatischen Saftes mit Calciumsalzen.

⁴⁾ Lemoine, Zetschr. f. angew. Chem. 20 (1907) 259.

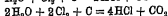
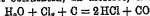
⁵⁾ Senderens, Chem.-Ztg. 31 (1907) 875. Senderens verwendet nicht Holzkohle wie die anderen, sondern Tierkohle.

⁷⁾ Siehe Wurtz, Dict. de Chimie, 2. Suppl., S. 456.

Auch bei den Reaktionen, denen man bei der Darstellung des Wassergases und des Generatorgases aus glühenden Kohlen und Wasserdampf, bzw. Luft begegnet¹⁾, sowie bei den Vorgängen im Hochofen²⁾ besitzen nur Nickel, Kobalt, Eisen und Platin als Kontaktsubstanzen Bedeutung³⁾, und bei dem der Kohlenoxydspaltung: $2\text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}$ analogen licht- und wärmeempfindlichen Zerfall des Dijodacetylens: $2\text{C}_2\text{J}_2 = \text{C}_2\text{J}_4 + \text{C}_2$ erwiesen sich nach Schenck und Litzendorff⁴⁾ das Quecksilberjodid sowie das Phosphorjodür als wirksame Katalysatoren.

Weiter möge noch erwähnt sein, daß Sabatier und Sen-

¹⁾ Als Katalysator im engeren Sinne darf man die Kohle bei der letztgenannten Reaktion nicht betrachten, da dieselbe, entsprechend den Gleichungen.



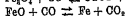
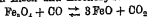
selbst eine Veränderung erfährt. Auch um eine echte Induktion handelt es sich nicht, im Gegensatz zu den an den vorliegenden Fall einmnernden Verhältnissen bei der Darstellung des Sulfurylchlorids aus schwefliger Säure und Chlor in Gegenwart von Äthylen, wobei sowohl das Äthylen als die schweflige Säure eine Chlorierung erleidet (loc. cit. im Kapitel: Den katalytischen verwandte Erscheinungen, S. 296). Nichtsdestoweniger hat das obige Beispiel hier einen Platz gefunden, weil es üblich ist, dasselbe zu den Katalysen zu zählen.

²⁾ $\text{C} + \text{H}_2\text{O} = (\text{CO} + \text{H}_2)$ (bei 1000°)

$2\text{C} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2$ (bei niedrigerer Temperatur) } (Wassergas).



³⁾ Nach Baur und Glaesner, Zeitschr. f. physik. Chem. 43 (1903) 354, bestehen in Gegenwart von Eisen und Eisenoxyden die Gleichgewichte:



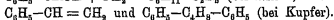
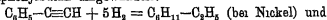
Schenck (siehe folgende Fußnote) dagegen nimmt an: $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{C}$ und $3\text{Fe} + 3\text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{CO}$. Nach ihm beteiligt sich das Eisen am Gleichgewicht, während Boudouard, Bull. Soc. Chim. Paris [3] 25 (1901) 484, Compt. rend. 140 (1905) 40, 141 (1905) 252, dasselbe als Beschleuniger auffaßt. Es kann jedoch seine Beschleunigung durch Bildung von Zwischenverbindungen bewirken, wie sie Smits und Wolff, Verh. K. Akad. Wet. (1902/03) 493, bei der Katalyse von $2\text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}$ durch Nickel annehmen, gemäß den Gleichungen:



⁴⁾ Vgl. Smits u. Wolff, loc. cit. und Zeitschr. f. physik. Chem. 45 (1903) 199; Arndt, Technische Anwend. d. physik. Chem. (1907) 47; Schenck u. Zimmermann, Ber. d. chem. Ges. 36 (1903) 1231, 8663; Schenck, Die Theorie des Hochofenprozesses, Zeitschr. f. Elektrochem. 10 (1904) 397; Naumann u. Pistor, Ber. d. chem. Ges. 18 (1885) 1847; Hahn, Zeitschr. f. physik. Chem. 44 (1903) 513; Baur u. Glaesner (loc. cit.); Boudouard (loc. cit.).

⁵⁾ Schenck u. Litzendorff, Ber. d. chem. Ges. 37 (1904) 3453.

derens¹⁾ interessantes Material zur Frage nach der Abhängigkeit des Reaktionsverlaufes von der spezifischen Natur des Katalysators zutage gefördert haben. Diese Forscher fanden, daß die Reduktion der Acetylene in Gegenwart des frisch reduzierten Nickels zu gesättigtem Kohlenwasserstoff führt, während die Reduktion bei Verwendung von Kupfer als Katalysator in beobachtbaren Zeiten nicht über das entsprechende Olefin hinausgeht, das sich dann zum Teil weiter zu kondensieren vermag²⁾. Oenanthyliden z. B. liefert, wie Sabatier und Senderens fanden, in Gegenwart des Nickels normales Heptan, während mittels Kupfer α -Hepten neben Di- und Trihepten gebildet werden, und das Phenylacetylen, welches in Beisein des Nickels in Äthylcyclohexan übergeht, wird durch Kupfer in Styrol und Diphenylbutan umgewandelt:



Ungleichartig verhalten sich Kupfer und Nickel auch gegenüber dem Stickstoffoxydul, dessen Reduktion zu Stickstoff nach der Gleichung: $\text{N}_2\text{O} + \text{H}_2 = \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ in Gegenwart von frisch reduziertem Nickel schon in der Kälte vor sich geht, während bei Verwendung von Kupfer eine Erhitzung auf 180° notwendig ist³⁾. Ebenso erfordert Kupfer zur Ausübung der nämlichen Wirkung höhere Temperaturgrade als Nickel bei der Reduktion aliphatischer und aromatischer Nitrokörper⁴⁾ zu den entsprechenden Aminen⁵⁾. Auch bei dieser Art von Reaktionen

¹⁾ Sabatier u. Senderens, *Compt. rend.* 135 (1902) 87; vgl. auch Dieselben, *Ebenda* 135 (1902) 225, 278, und loc. cit. in den vorigen Kapiteln S. 86, 69, 70, 429.

²⁾ In dieser Kondensationsfähigkeit mag die Ursache zu suchen sein, daß die Reduktion nicht weiter geht, da das Olefin durch diese zweite Reaktion aufgebraucht wird.

³⁾ Sabatier u. Senderens, *Compt. rend.* 135 (1902) 278.

⁴⁾ Dieselben, *Ebenda* 135 (1902) 225.

⁵⁾ Eine andere Darstellungsmethode von aliphatischen Aminen ist von Sabatier und Mailhe, *Compt. rend.* 148 (1909) 898, angegeben worden. Dieselbe basiert auf der schon früher von diesen Forschern studierten Zersetzung, welche Alkoholdämpfe beim Ueberleiten über erhitzte Metalloxyde erleiden [siehe *Compt. rend.* 146 (1908) 1376, 147 (1908) 16, 106], und der Kombination des entstehenden Äthylenkohlenwasserstoffs mit beigemischtem Ammoniak. Als Metalloxyd hat sich bei dieser pyrogenetischen Kontaktreaktion außer dem blauen Wolframoxyd das Thordioxyd bewährt, welches letzteres Senderens, *Bull. Soc. Chim.* [4] 5 (1909) 480, auch zur Darstellung von Ketonen aus den Säureanhydriden oder Äthylestern der Säuren verwendet hat (z. B. Aceton aus Essigsäureanhydrid). Außerdem kam bei den letztgenannten Reaktionen Aluminiumoxyd in Anwendung. Bismutstein vermag gleichfalls die Bildung der Ketone aus den Säuren zu begünstigen (Squibb).

kann eine Aenderung des Katalysators einen veränderten Verlauf des chemischen Vorgangs veranlassen. Mailhe¹⁾ zeigte z. B., daß Nickel bei 300° die gesättigten Monokarbonsäuren unter Kohlensäureabspaltung in die entsprechenden Grenzkohlenwasserstoffe überführt, während Zink und Kadmium aldehyd- und ketonbildend wirken.

Einfluß des Mediums.

Nicht minder in die Augen fallend als die Abhängigkeit der Wirkung von der Natur der Kontaksubstanz, wie wir sie bei den echten katalytischen Reaktionen kennen gelernt haben, ist der schon mehrfach erwähnte Einfluß des Mediums.

Ueber denselben möge das folgende orientieren:

van't Hoff²⁾ hat die Geschwindigkeitskonstanten mehrerer Reaktionen in fünf nach Art und Menge ihres Elektrolytgehaltes differierenden Lösungsmitteln vergleichend nebeneinandergestellt.

Die Tabelle (S 482), welche die Resultate wiedergibt, läßt erkennen, daß der Wechsel im Salzgehalt von Lösungsmittel (1—5)³⁾ auf die verschiedenen Reaktionen nicht im selben Sinne einwirkt.

Während die als A bezeichnete Umwandlung der Dibrombernsteinsäure bei 100° und die als D bezeichnete Verseifung des Äthylacetates durch Natronlauge bei 9° mit steigendem Salzgehalt abnehmende Konstanten aufweisen, verhält sich das monochloressigsäure Natrium sowohl bei 100° (B) wie in der Kälte (C) gerade entgegengesetzt, was mit der Zurückdrängung der Dissoziation durch den gleichionigen Elektrolyten zusammenhängen dürfte⁴⁾.

¹⁾ Mailhe, Bull. Soc. Chim. [4] 5 (1909) 616; Compt. rend. 148 (1909) 1784.

²⁾ van't Hoff, Studien zur chemischen Dynamik, Amsterdam 1884.

³⁾ Lösungsmittel 1 = reines Wasser; 2 = reines Wasser und 17,8 g NaCl; 3 = reines Wasser und 86,6 g NaCl; 4 = reines Wasser und 40,368 g Na₂SO₄ + 10 H₂O; 5 = reines Wasser und 80,726 g Na₂SO₄ + 10 H₂O.

⁴⁾ In einer Beeinflussung des Dissoziationszustandes ist auch zum Teil die Wirkung der Verdünnung zu suchen [Zeitschr. f. physik. Chem. 4 (1889) 681, 5 (1890) 289, Hecht, Conrad u. Brückneil], ebenso die Wirkung eines Alkoholzusatzes zu wässrigen Lösungen. Nach Omeis, Inaug.-Dissert., Erlangen 1889, reicht schon der Alkoholgehalt des Weines hin, die Inversion von zugesetztem Rohrzucker wesentlich zu verlangsamen. Ein alkoholeicher Wein wird daher unter sonst gleichen Bedingungen eine geringere Azidität (Wasserstoffionenkonzentration) besitzen als ein alkoholärmer. Es kann jedoch bei einzelnen Reaktionen der dissoziations-zurückdrängende und demnach reaktionsverzögernde Einfluß des Alkohols durch einen spezifisch reaktionsbegünstigenden des nämlichen Lösungsmittels in den Hintergrund gedrängt werden. So fanden Walker und Kay, Journ. Amer. Chem.

Werte von k mit den verschiedenen Lösungsmitteln.

Reaktion	1	2	3	4	5
A	0,0167	0,0162	0,0158	—	—
B	0,015	0,0188	0,0218	0,0169	0,0192
C	0,000019	0,000023	0,000029	—	—
D	2,25	2,16	1,98	—	—

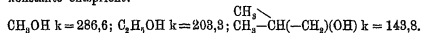
Machen sich also schon relativ geringe Mediumveränderungen innerhalb desselben Lösungsmittels deutlich fühlbar, so ist es nicht zu verwundern, daß ein Uebergang von einem Lösungsmittel zum anderen von der tiefgreifendsten Aenderung der Reaktionsgeschwindigkeit der in demselben ablaufenden Prozesse begleitet sein kann.

Menschutkin¹⁾ wies darauf hin, daß sich für die Verbindung des Aethyljodids mit dem Triäthylamin zu dem Tetraäthylammoniumjodid $\text{NJ}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ in Hexan und Acetophenon die Reaktionsgeschwindigkeiten verhalten, wie 1:718,7, und beim Benzylalkohol ist die Geschwindigkeitskonstante sogar 742mal so groß wie beim Hexan.

Ferner zeigte Menschutkin, daß hydroxylhaltige Verbindungen, Alkohole, Säuren usw. die Reaktion begünstigen.

Einen eigentümlichen Einfluß hydroxylhaltiger Medien konstatierte auch Carrara²⁾ für die Bildung des Triäthylsulfonjodids, indem ein Zusatz von Lösungsmittel eine Beschleunigung, nach Ueberschreitung einer bestimmten Menge jedoch eine Verzögerung hervorrief.

Das Molekulargewicht des Mediums äußert seinen Einfluß sowohl bei den Versuchen von Menschutkin wie bei denjenigen Carraras in dem Sinne, daß bei homologen Lösungsmitteln denjenigen von höherem Molekulargewicht eine kleinere Geschwindigkeitskonstante entspricht:



Soc 71 (1897) 489, bei der Harnstoffbildung aus Ammoniumcyanat, daß Alkohol, wie auch Aceton und Aethylenglykol die Reaktionsgeschwindigkeit der Ionen vermehren, wenn diese Mittel einen Teil des Wassers ersetzen, so daß trotz der geringeren Dissoziation die Reaktionsgeschwindigkeit in 90%igem Alkohol 30mal mehr beträgt als in Wasser. Ganz ähnlich verhalten sich Alkohol und Aceton nach Trey, Zeitschr. f. physik. Chem. 22 (1897) 424, bei dem Brotationsrückgang der Glukose. Denn Jodkalium bewirkt eine raschere Drehungsverminderung in alkoholischer als in wäßriger Lösung, und genau so verhält sich Salzsäure.

¹⁾ Menschutkin, Bull. Acad. de Belgique [3] 19 (1890) 513; Compt. rend. 105 (1887) 1016; Zeitschr. f. physik. Chem. 1 (1887) 611, 2 (1888) 159, 6 (1890) 41.

²⁾ Carrara, Rendic. Reale Accad. dei Lincei [5] 3 (1894) I, 115.

Diesem Einfluß kann jedoch eine allgemeinere Gültigkeit nicht zugeschrieben werden, da Schweinberger¹⁾ bei der Zersetzung der Chloui- und Bromessigsäure durch verschiedene Basen, bald eine größere Geschwindigkeit in Äthylalkoholischer, bald in methylalkoholischer Lösung feststellte, und Menschutkin²⁾ selbst weist bei der Reaktion zwischen Halogenalkylen und Triäthylamin darauf hin, daß unter den Lösungsmitteln den schwereren Halogenverbindungen größere Geschwindigkeitskonstanten entsprechen als den Stammsubstanzen und den Bromiden wiederum größere Werte als den Chloriden.

Ferner ergab sich, daß ungesättigte Verbindungen ein günstigeres Medium in bezug auf die Reaktionsgeschwindigkeit repräsentieren als die gesättigten.

Was die Frage nach dem Mechanismus betrifft, durch welchen ein Lösungsmittel seinen spezifischen Einfluß auf die Geschwindigkeit der in ihm verlaufenen Reaktionen ausübt, so wird man denselben häufig in der dissoziierenden Kraft des Mediums zu suchen haben.

Die Dissoziation ist geeignet, Beobachtungen zu erklären wie diejenige von Otto³⁾, welcher bei dem Benzolsulfonchlorid in wäßriger und alkoholischer Lösung eine leichte Reduktion zu Sulfinsäure (resp. Salz) feststellte, während in Benzollösung die Reduktion selbst durch naszierenden Wasserstoff nicht bewerkstelligt werden konnte.

Umgekehrt ist es aber auch denkbar, daß die Fähigkeit eines Mittels, die in ihm gelösten Substanzen zur Assoziation zu veranlassen, einen Zustand gesteigerter Aktivität der Reagentien herbeiführt; denn in einem assoziierenden Medium, wie z. B. Benzol, wird man sich, im Sinne der Anschauungen von Williamson, Clausius und Pfandler⁴⁾, vorstellen dürfen, daß die mehr oder weniger große Zahl von Doppelmolekülen in einem beständigen Zerfall und Wieder-

¹⁾ Schweinberger, *Gaz. chim. ital.* 31 (1901) 821.

²⁾ Menschutkin u. Wassilieff, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 5 (1890) 589; 6 (1890) 41

³⁾ Otto, *Ber. d. chem. Ges.* 26 (1893) 2050; Jouin *f. prakt. Chem.* [N. F.] 49 (1894) 878; *Zeitschr. f. physik. Chem.* (Ref.) 13 (1894) 133, 14 (1894) 572.

⁴⁾ Diese Forscher denken sich, daß die Moleküle eines Molekularsystems vermöge ihrer Bewegung untereinander ihre Atome auszutauschen vermögen. Nach Williamson würde dieser Austausch ein ununterbrochener und uneingeschränkter sein, während Clausius sich denkt, daß nur im Moment, wo die Moleküle zusammenstoßen, als Folge des Stoßes eine Spaltung auftritt, der jedoch die Wiedervereinigung der Spaltstücke sehr rasch nachfolgt. Pfandler dagegen nimmt nur bei gewissen Veränderungen und für bestimmte Temperaturen eine derartige Spaltung an.

aufbau begriffen ist. Die so aus den Doppelmolekülen in jedem Moment in Freiheit gesetzten Einzelmoleküle müssen aber ihrem Status nascendi entsprechend eine erhöhte Reaktionsfähigkeit besitzen.

Neben Dissoziation und Assoziation sind dann ferner häufig für die Geschwindigkeitsbeeinflussung, mit welcher gelöste Körper aufeinander reagieren¹⁾, intermediäre Verbindungen zwischen dem Lösungsmittel und den Reagentien in Betracht zu ziehen, geradeso wie auch gewöhnliche Katalysatoren intermediär in Reaktion zu treten vermögen.

Solche Verbindungen können die Ursache dafür sein, daß es Menschutkin²⁾ nicht gelang, konstitutive Regelmäßigkeiten, welche er in Benzollösung festgestellt hatte, in einer Acetonlösung unter den gleichen Bedingungen wiederzufinden³⁾.

Einfluß der Natur der Reagentien.

Von nicht geringerer Bedeutung als die spezifische Eigenart des Katalysators und des Mediums ist diejenige der Substanzen, welche miteinander in Reaktion treten.

Auch hier verdanken wir die grundlegenden Untersuchungen Menschutkin. Er zeigte, daß die Esterifikationsgeschwindigkeit verschieden ist, je nachdem ein primärer, ein sekundärer oder ein tertiärer Alkohol vorliegt⁴⁾.

Die Aetherifikationsgeschwindigkeit der sekundären Alkohole ist viel geringer als die der primären. Während sie bei den letzteren zwischen 0,0542 und 0,0174 beträgt, liegen die Geschwindigkeitskonstanten der sekundären Alkohole zwischen 0,0148 und 0,00258, und den tertiären Alkoholen kommen verschwindend kleine Konstanten zu, so daß, wie Menschutkin betont hat, in der Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit eine Methode gegeben ist zur Unterscheidung primärer, sekundärer und tertiärer Alkohole. Wie jedoch kürzlich von Menschutkin jun.⁵⁾ hervorgehoben worden ist, hat sein Vater diese

¹⁾ Vgl. über die wechselseitige Wirkung des Wassers der einen Lösung auf die andere Ostwalds Abhandlung. „Ueber Massenwirkung des Wassers“, Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 2 (1880) 805.

²⁾ Menschutkin, Zeitschr. f. physik. Chem. 34 (1900) 157.

³⁾ Die Reaktion zeigte in Acetonlösung einen ganz unregelmäßigen Verlauf.

⁴⁾ Menschutkin, Ber. d. chem. Ges. 11 (1878) 2117, 2148; Ann. Chem. 195 (1879) 334, 197 (1879) 198; Journ. d. russ. physik.-chem. Ges. 23 (1891) 263; Compt. rend. 105 (1887) 1016; Zeitschr. f. physik. Chem. 1 (1887) 611.

⁵⁾ B. N. Menschutkin, Ber. d. chem. Ges. 42 (1909) 4020; Nekrolog über N. Menschutkin, Ebenda 40 (1907) 5095.

Ansicht im Jahre 1897 verlassen und statt dessen den Satz aufgestellt: „Die Esterifikationsgeschwindigkeiten der Alkohole — ganz wie alle ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften — sind ausschließlich durch die Struktur der Kohlenstoffkette bedingt; je verzweigter die Kette und je näher die Seitenkette (bzw. Seitenketten) an das Hydroxyl tritt, desto kleiner wird die Esterifikationsgeschwindigkeit¹⁾.“

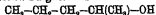
Die tertiären Alkohole zeichnen sich dagegen durch den leichten Zerfall ihrer Ester in Olefine aus²⁾. Dies gilt aber nur für die gesättigten tertiären Alkohole. Ungesättigte zerfallen in dem Maß schwieriger in Kohlenwasserstoffe, je größer die Zahl der mehrfachen Bindungen ist, welche sie besitzen³⁾.

Zur Illustration des Verhaltens einer Anzahl tertiärer Alkohole bei der Esterifikation diene die folgende Tabelle:

Alkohol	Anfangs- geschwindig- keit	Grenze
Trimethylkarbinol	1,48	6,59
Aethyldimethylkarbinol	0,81	2,53
Däthyldimethylkarbinol	1,04	3,78
Propyldimethylkarbinol	2,15	0,88
Isopropyldimethylkarbinol	0,86	0,85
Allyldimethylkarbinol	3,05	7,26
Allyldäthylkarbinol	0,00	4,72
Diallylmethylkarbinol	0,00	5,86
Allyldipropylkarbinol	0,00	0,46
Diallylpropylkarbinol	0,00	3,10
Phenol	1,45	8,64
p-Kresol	1,40	9,54
Thymol	0,55	9,46
α -Naphthol	0,00	6,16

Der primäre, sekundäre und tertiäre Charakter hat sich auch für die Geschwindigkeit der Abspaltung von Jodwasserstoff aus den aliphatischen Joduren $C_nH_{2n+1}J + KOH = C_nH_{2n} + KJ + H_2O$ als nicht so wichtig ergeben. Maßgebend ist dagegen nach Brussoff⁴⁾ die Anzahl der Seitenketten im Molekül und deren Entfernung vom Halogenatom. Mit der geringsten Geschwindigkeit erfolgt die Abspaltung beim normalen Jodid, z. B. $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2J$.

¹⁾ Der primäre Amylalkohol $CH_3-C(CH_3)_2-CH_2-OH$ hat daher eine geringere Esterifikationsgeschwindigkeit als der sekundäre Amylalkohol

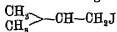


²⁾ Tertiärer Butylalkohol liefert z. B. Isobutylene.

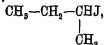
³⁾ Phenolester gab bei 150° überhaupt keinen Kohlenwasserstoff.

⁴⁾ Brussoff, Zeitschr. f. physik. Chem. 34 (1900) 129.

Dreimal größer ist die Geschwindigkeit beim Isobutyljodid:



und verzweigt sich die Kette am jodtragenden Kohlenstoffatom wie im sekundären Butyljodid:



so steigt die Geschwindigkeit der Olefinbildung auf das Fünffache. Der achtfache Wert wird endlich beim tertiären Butyljodid



erreicht.

Ein Einfluß des Molekulargewichts macht sich bei den Versuchen von Brussoff wie bei den analogen von Wildermann¹⁾ an Mono- und Dihalogenderivaten²⁾ der Kohlenwasserstoffe der Fettreihe in der Weise geltend, daß die Abspaltungsgeschwindigkeit des Halogenwasserstoffs bei den Jodiden am größten, bei den Chloriden am geringsten ist. Auch in anderen Fällen haben sich unter den Halogenalkylen die Jodide als die reaktionsfähigsten gezeigt.

Wie Menschutkin³⁾ fand, reagieren die Alkylchloride überhaupt nicht auf Triäthylamin, die Alkylbromide mit geringer und die Jodide mit großer Geschwindigkeit⁴⁾.

Ferner stellte Burchard⁵⁾ fest, daß bei der Reaktion der Halogenoxysäuren auf Jodwasserstoff am kräftigsten die Jodsäure, am schwächsten die Chlorsäure einwirkt.

¹⁾ Wildermann, Zeitschr. f. physik. Chem. 8 (1891) 661.

²⁾ Aus den Dihalogenderivaten spaltet sich Halogenwasserstoff im allgemeinen rascher ab als aus den Monohalogenverbindungen, jedoch nur das erste Molekül. An den restierenden, ungesättigten Kohlenwasserstoffresten haftet das Halogen dagegen weit fester als in den Halogenalkylen. Für die Kohlenwasserstoffreste hat auch in bezug auf die Schnelligkeit, mit der sie Halogenwasserstoff abgeben, die Reihenfolge herausgestellt: Äthyl > Hexyl > Propyl > Isopropyl > Isomethyljodid oder -bromid.

³⁾ Menschutkin, loc. cit. S. 482, Fußnote 1.

⁴⁾ Außerdem ist die Isomerie von Wichtigkeit (die tertiären Jodide vermögen keine Ammoniumverbindung mit Triäthylamin zu geben), sowie die Natur des Lösungsmittels. Die größten Konstanten bedingen die Ketone; dann folgen in abnehmender Reihe Alkohole, Ester, Äther und Kohlenwasserstoffe.

⁵⁾ Burchard, Zeitschr. f. physik. Chem. 2 (1898) 889.

Einem größeren Molekulargewicht kommt eine größere Reaktionsgeschwindigkeit auch bei den Reaktionen aromatischer Nitro- und Aminokörper zu.

Wie Goldschmidt und Ingebrechtsen¹⁾ feststellten, entspricht bei der Reduktion aromatischer Nitrokörper mit Zinnhalogenuren den Toluidinverbindungen eine größere Reduktionsgeschwindigkeit als den Anilinen²⁾, und nach Keller³⁾ verläuft die Kuppelung der Dialkyl-m-Toluidine mit Diazokörpern viel schneller als diejenige der Dialkylaniline, die Kuppelung der Kresole (m- und o-) schneller als diejenige des Phenols.

Ebenso fand Martinsen⁴⁾ eine größere Nitrierungsgeschwindigkeit bei den Nitrotoluolen als beim Nitrobenzol⁵⁾.

Von weiteren hierher gehörigen Tatsachen seien genannt: die von Marktanner-Turneretschern⁶⁾ konstatierte Zunahme der Lichtempfindlichkeit fettsaurer Silbersalze mit steigendem Molekulargewicht⁷⁾; die von Pawlewski⁸⁾ aufgefundene Proportionalität zwischen der Lösungsgeschwindigkeit von Karbonaten und dem Atomgewicht der in den letzteren vertretenen Metalle⁹⁾; die von Schtukaew¹⁰⁾ festgestellte Gesetzmäßigkeit, welche besagt, daß die Metallmengen, welche unter gleichen Bedingungen in bestimmten Zeiten mit Haloiden reagieren, den Atomgewichten der Metalle proportional und deren Valenz in den entstehenden Salzen umgekehrt proportional sind, gemäß der Gleichung: $e = m(a/v)$, worin e die Menge des gelösten Metalls, a sein Atomgewicht, v seine Valenz in der gebildeten Ver-

¹⁾ Goldschmidt u. Ingebrechtsen, Zeitschr. f. physik. Chem. 48 (1904) 485.

²⁾ Andererseits sind aber auch Geschwindigkeitsverminderungen infolge der Einführung von Methylgruppen bekannt.

³⁾ Keller, Ber. d. chem. Ges. 35 (1902) 8534.

⁴⁾ Martinsen, Zeitschr. f. physik. Chem. 50 (1905) 885.

⁵⁾ Beilstein, Handb. d. org. Chem., 3. Aufl., S. 79, sagt darüber: Je mehr Wasserstoff im Benzol durch Alkoholradikale vertreten ist, um so leichter und weiter geht die Nitrierung.

⁶⁾ Marktanner-Turneretscher, Sitzungsber. d. math.-naturw. Kl. d. kais. Akad. d. Wiss. 95 (1887) 2. Abt., 579.

⁷⁾ Wenigstens bei den niedrigen Homologen bei gleicher Struktur. Die Isomerie äußert sich nämlich darin, daß die Lichtempfindlichkeit bei unverzweigter Kette größer ist als bei verzweigter.

⁸⁾ Pawlewski, Ber. d. chem. Ges. 13 (1880) 334.

⁹⁾ Boguski und Kajander nahmen Proportionalität zwischen der Lösungsgeschwindigkeit und dem Molekulargewichte an.

¹⁰⁾ Schtukaew, Zeitschr. f. physik. Chem. 8 (1891) 76.

bindung und in die gemeinsame Konstante für alle Metalle und Halogene repräsentiert¹⁾. Den entgegengesetzten Einfluß des Molekulargewichtes wies Menschutkin²⁾ nach bei der Amidbildung³⁾ aus den Ammoniumsalzen organischer Säuren, indem für Säuren von gleicher Struktur die Geschwindigkeit des Vorgangs mit dem Molekulargewichte abnimmt⁴⁾. Das nämliche Verhalten konstatierte Menschutkin⁵⁾ auch bei der Aetherifikation der Alkohole⁶⁾, wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht, welche zugleich die geschwindigkeitsvermindernde Wirkung mehrfacher Bindungen, der Substitution durch Chlor und eines Uebergangs zu sekundären Alkoholen klar erkennen läßt:

H-CH ₂ OH Methylalkohol	100,0
CH ₃ -CH ₂ OH Aethylalkohol	48,4
C ₃ H ₇ -CH ₂ OH Propylalkohol	42,9
C ₁₁ H ₂₃ -CH ₂ OH Oktodekylalkohol	21,9
C ₂₂ H ₄₅ -CH ₂ OH Myristylalkohol	15,5
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ OH Propylalkohol	42,9
CH ₂ =CH-CH ₂ OH Allylalkohol	25,9
CH≡C-CH ₂ OH Propargylalkohol	17,9
CH ₃ -CH ₂ OH Aethylalkohol	48,4
CH ₂ Cl-CH ₂ OH Monochloralkohol	11,0

¹⁾ Analog Faradays elektrolytischem Gesetz

²⁾ Menschutkin, Compt. rend 98 (1884) 1049; Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 29 (1884) 422.

³⁾ Vgl. Menschutkins Untersuchung über den Einfluß von Katalysatoren auf die Geschwindigkeit der Amidbildung [Inwestja Petersburg, Polyt. Inst. 4 (1905) 181; Chem. Zentralbl. 1908 I, 824, 1906 I, 825, 551; vgl. auch über die Bildungsgeschwindigkeit der Amine, Menschutkin, Zeitschr. f. physik. Chem. 17 (1895) 198].

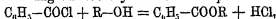
⁴⁾ Für Säuren ungleicher Struktur ergab sich sowohl bei aliphatischen wie bei aromatischen Säuren eine größere Geschwindigkeit für die primären als für die sekundären und tertiären

⁵⁾ Menschutkin, Ber. d. chem. Ges. 10 (1877) 1788, 11 (1878) 1509, 12 (1879) 2168; Ann. Chim. Phys. [5] 23 (1881) 58, 64, Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 25 (1882) 193.

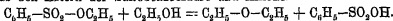
⁶⁾ Ueber die Aetherifikation der Alkohole und die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Struktur der Alkohole und der Länge der Kette haben kürzlich auch Michael und Wolgast, Ber. d. chem. Ges. 42 (1909) 3157, eine wichtige Untersuchung veröffentlicht, deren Resultate mit denen von Menschutkin nicht übereinstimmend sind, wenigstens nicht mit dessen früheren Versuchen. Später hat jedoch Menschutkin die Esterifikation mit Säureanhydrid durchgeführt und dabei viel genauere Resultate erhalten [vgl. Menschutkin, Journ. d. russ. physik.-chem. Ges. 18 (1886) 855, 19 (1887) 628, 23 (1891) 268, 29 (1897) 451; Zeitschr. f. physik. Chem. 1 (1887) 611; Bull. de l'acad. royal de Belge [3] 21 (1891) 559; Ber. d. chem. Ges. 30 (1897) 2775; Vorlesungen über organische Chemie, 4. Aufl., 1901, S. 249].

$\text{CHCl}_2-\text{CH}_2\text{OH}$ Dichloralkohol	2,8
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$ Propylalkohol	42,9
$\text{CHCH}_2-\text{CHCl}-\text{CH}_2\text{OH}$ Dichlorpropylalkohol	4,5
$\text{CH}_3-\text{CHOH}-\text{CH}_3$ Isopropylalkohol	18,2
$\text{C}_2\text{H}_5-\text{CHOH}-\text{CH}_3$ sekundäre Butylalkohol	11,0
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CHOH}-\text{CH}_3$	8,1
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CHOH}-\text{CH}_2$ Allylmethylkarbinol	5,7
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CHOH}-\text{C}_6\text{H}_5$ Benzhydrol	2,8
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$ Dibenzylkarbinol	0,9

In ähnlicher Weise nehmen nach Bruner und Tolloczko¹⁾ bei der Esterbildung aus Benzoylchlorid und aliphatischen Alkoholen:



die Geschwindigkeitskonstanten mit steigendem Molekulargewicht des Alkohols ab²⁾, und das nämliche ist der Fall bei der Aetherbildung aus den Estern der Sulfobenzoesäure und Alkohol:



Wie Sagrebin³⁾ feststellte, besitzt der Methylalkohol die größten Konstanten, dann folgen rasch abnehmend diejenigen der homologen primären Alkohole. Geringer sind die Konstanten der sekundären und noch geringer die der tertiären Alkohole⁴⁾. Auch Tobias⁵⁾ fand bei der Bildung von Aniliden einen rascheren und vollständigeren Reaktionsverlauf, wenn Ameisensäure statt Essigsäure zur Anwendung kam.

Erwähnt sei ferner, daß bei den Untersuchungen von Reicher⁶⁾ über die Geschwindigkeit der Esterverseifung die Geschwindigkeitskonstante mit zunehmendem Atomgewicht der Basen abnimmt⁷⁾, ebenso beim Uebergang vom Methyl- zum Äthyl- und von diesem

¹⁾ Bruner u. Tolloczko, Anz. Akad. Wiss. Krakau 1890, 475.

²⁾ Bei hinreichendem Alkoholüberschuß verläuft die Reaktion vollständig. Sie besitzt den Typus einer monomolekularen Reaktion, ohne daß jedoch die für eine Reaktion erster Ordnung berechneten Geschwindigkeitskoeffizienten konstant sind.

³⁾ Sagrebin, Zeitschr. f. physik. Chem. 34 (1900) 149.

⁴⁾ Wie bei den Versuchen von Menschutkin hängt die Geschwindigkeit ab von der Zahl der Seitenketten und deren Abstand von der Hydroxylgruppe. Ferner ist der Alkohol als Medium von Einfluß. Sagrebin weist auch darauf hin, daß die Bildungsgeschwindigkeit der Aether im allgemeinen denselben Regelmäßigkeiten unterworfen ist wie diejenige der Ester und Amine.

⁵⁾ Tobias, Ber. d. chem. Ges. 15 (1882) 2448.

⁶⁾ Reicher, Ann. Chem. 228 (1885) 257.

⁷⁾ Bugarssky, Zeitschr. f. physik. Chem. 8 (1891) 398, findet demgegenüber bei der Esterverseifung durch Basen eine Zunahme der Geschwindigkeit mit steigendem Atomgewicht.

zum Propylalkohol. Zudem ist die Verseifungsgeschwindigkeit nach Reicher am kleinsten bei primären, am größten bei tertiären Säuren, und scheint abzunehmen mit der Zahl der Atome im Säuremolekül.

Eine bevorzugte Stellung in Bezug auf die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt endlich auch das Methyljodid gegenüber seinen höheren Homologen ein, wie Conrad und Brückner¹⁾ bei ihrer Untersuchung über die Geschwindigkeit des Verlaufs der Acetessigsäuresynthesen konstatierten²⁾.

Die „sterische Hinderung“.

Was nun den Einfluß des Molekulargewichtes betrifft, so hat man denselben in manchen Fällen mit der ungleichen Raumerfüllung in Beziehung gebracht, welche Elementen und Radikalen im Molekül der Verbindungen zukommt.

Zuerst ist auf diesen Punkt von Bischoff hingewiesen worden; dann haben vor allem V. Meyer und seine Schüler den Begriff der „sterischen Hinderung“ entwickelt und an zahlreichen Beispielen diesen Einfluß bei aliphatischen und aromatischen Körpern studiert.

Was die Derivate der Fettreihe anbelangt, so finden sich die Untersuchungen schon an anderer Stelle in diesem Kapitel erwähnt; auch ist der besonders ausgeprägt hindernde Einfluß einer Substitution am α -ständigen Kohlenstoffatom³⁾ der Fettsäuren hervorgehoben worden⁴⁾. Wie die α -Stellung in aliphatischen Verbindungen, so repräsentiert die o-Stellung in aromatischen Substanzen die möglichst benach-

¹⁾ Conrad u. Brückner, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 7 (1891) 288; Hecht, Conrad u. Brückner, *Ebenda* 5 (1890) 289, siehe auch Steger, *Rec. trav. chim. Pays Bas* 18 (1899) 13; Burke u. Donnan, *Journ. Chem. Soc.* 85 (1904) 555.

²⁾ Dagegen erfolgt die Umsetzung der Alkylhalogene mit den Verbindungen von höherem Molekulargewicht rascher als mit den Natriumverbindungen.

³⁾ Wie Elbs und Tölle, *Journ. f. prakt. Chem.* [2] 32 (1885) 622, zeigten, vermögen drei Phenylgruppen, in das Molekül der Essigsäure eingeführt, die Stärke der Säure ungemein zu vermindern, da die Dissoziation des Wasserstoffs offenbar durch die voluminösen Reste verhindert wird.

⁴⁾ Sudborough u. Lloyd, *Journ. Chem. Soc.* 73 (1898) 81; Sudborough, Bone u. Sprankling, *Ebenda* 85 (1904) 534, Werner, *Lehrbuch der Stereochemie*, Jena 1904, S. 380 ff.; Gyi, *Habilitationsschrift*, Freiburg (Schweiz) 1908; *Ber. d. chem. Ges.* 41 (1908) 4308, siehe ferner Brühl, *Ebenda* 28 (1895) 2981; Petrenko-Kritschenko, *Ebenda* 28 (1895) 3202, Geipert, *Inaug.-Dissert.*, Freiburg (Schweiz) 1900, S. 15, vgl. die zahlreichen Arbeiten von Bistrzycki und seinen Schülern in den *Ber. d. chem. Ges.* (1903—08).

baute Lage der am Benzolkern inserierten Elemente oder Radikale, und jede Art der Wechselwirkung der Substituenten ist daher in dieser Lage am größten.

Dementsprechend fand Viktor Meyer¹⁾, daß seltsamerweise die Esterifizierbarkeit bei denjenigen substituierten Benzoesäuren eine geringe sei, welche die Substituenten in der Mesitylenstellung (1, 3, 5) enthalten.

V. Meyer und Sudborough führen dann weiter aus:

„Sobald in einer substituierten Benzoesäure die beiden dem Karboxyl benachbarten Wasserstoffatome durch Radikale, wie Brom, NO₂, Methyl usw.²⁾ ersetzt sind, resultiert eine Säure, welche durch Alkohol und Salzsäure nicht esterifizierbar ist. Nur auf die beiden dem Karboxyl benachbarten Radikale kommt es an.“

Dies gilt jedoch nur, wenn die Karboxylgruppe direkt am Benzolkern steht, wie z. B. bei der Mesitylenkarbonsäure:

¹⁾ Viktor Meyer, Ber. d. chem. Ges. 27 (1894) 510; Viktor Meyer u. Kellas, Zeitschr. f. physik. Chem. 24 (1897) 220; Viktor Meyer u. Sudborough, Ber. d. chem. Ges. 27 (1894) 1580, 28 (1895) 1524, 3195; siehe auch Ebenda 19 (1886) 1294, 28 (1895) 182, 1254, 3197, 29 (1896) 890, 840; Viktor Meyer u. Heyl, Ebenda 28 (1895) 2776, 3195, van Loon, Ebenda 28 (1895) 1268, 1270; Dissert., Heidelberg; Petersen, Zeitschr. f. physik. Chem. 16 (1895) 385, 20 (1896) 331.

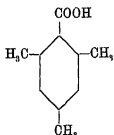
²⁾ Selbst das Hydroxyl, welches anfangs eine Ausnahme zu bilden schien, fügt sich, wie V. Meyer in einer späteren Arbeit [Ber. d. chem. Ges. 28 (1895) 1254] darzut, „einer allgemeinen Regel, die einen Spezialfall des Estergesetzes repräsentiert“. V. Meyer weist nach, daß in der Kulte keine Esterbildung eintritt, wenn beide Orthostellungen neben der Karboxylgruppe besetzt sind, auch wenn einer der Substituenten ein Hydroxyl ist. Daher liefern die o-Phenylsalizylsäure



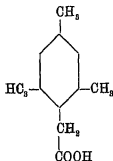
und die 2,3-Naphtolkarbonsäure



keinen Ester. Das besternte Kohlenstoffatom in Peristellung bei der letztgenannten ist einer Substitution in α -Stellung äquivalent [Regensdorfer, Ber. d. chem. Ges. 28 (1895) 189]. Zu den verhindevenden Gruppen gehört auch das Karboxyl selbst, wie schon Kraut, Journ. f. prakt. Chem. [1] 87 (1862) 64, bei der Mellithsäure gefunden hat. Ueber die Nichtesterifizierbarkeit der Mellithsäure siehe ferner Wohler u. Schwarz, Ann. Chem. 66 (1848) 49.



Eine zwischengeschobene Methylengruppe genügt schon, das Karboxyl aus dem Bereich der „sterischen Hinderung“ herauszuheben und zu einer glatt esterifizierbaren Säure wie der Mesitylessigsäure



zu führen.

Die o-Substituenten bilden nach V. Meyer, entsprechend ihrer Raumerfüllung, ein rein mechanisches Hindernis, welches die benachbarte Karboxylgruppe vor der Kommunikation mit der Außenwelt schützt und den Stoffen der Umgebung, welche an das Karboxyl herantreten würden, im Wege steht, in ähnlicher Weise wie Hantzsch¹⁾ bei seiner Untersuchung über den Einfluß der Alkoholradikale auf die intramolekulare Anhydrierung, sowie Bischoff, Auwers, Hjelt²⁾ und andere bei den Laktone und verwandten Körpern, eine schützende Beeinflussung der Ringe durch die Alkyle festgestellt haben, eine Schutzwirkung, welche zunimmt mit der Größe des Alkyls und der Zahl seiner Methylgruppen³⁾.

Der Widerstand von seiten des o-Substituenten kann jedoch

¹⁾ Hantzsch u. Nicolai, Zeitschr. f. physik. Chem. 11 (1893) 787; Ber. d. chem. Ges. 25 (1892) 2164; siehe auch Hantzsch, Zeitschr. f. physik. Chem. 13 (1894) 518.

²⁾ Hjelt, Ber. d. chem. Ges. 24 (1891) 1236, 26 (1893) 1925 und loc. cit. im Kapitel: Definition und Gesetze der Katalyse (Autokatalyse S. 211).

³⁾ Bei den Versuchen von Hantzsch und Hjelt hat sich die Isopropylgruppe als weit stärker erwiesen als andere Radikale.

durch Stoffe, denen eine sehr große Reaktionsfähigkeit mit der fraglichen Gruppe zukommt, überwunden werden. Die Darstellung des Silbersalzes gelingt z. B. leicht, indem nach einem von V. Meyer gewählten Bilde das an das Karboxyl tretende Metallatom die benachbarten, die Esterbildung erschwerenden Gruppen so weit aus ihrer Lage drängt, „daß sie nunmehr einen störenden Einfluß durch ihre eigene Raumerfüllung nicht mehr zu üben vermögen.“ Das Silbersalz ist daher leicht methylierbar.

Ist nun aber auf diesem indirekten Wege der Ester dargestellt und das schwere Silberatom durch die leichtere Methylgruppe ersetzt, so besteht für die von ihrem Platz verdrängten Orthosubstituenten kein Grund mehr in ihrer Zwangsstellung zu verharren. Sie schnellen also in ihre ursprüngliche Lage zurück, und das Methyl ist gleichsam durch diese Substituenten gefangen und der Einwirkung verseifender Agentien entzogen. Wie V. Meyer¹⁾ zeigte, setzen daher gerade jene Ester der Orthoverbindungen, welche sich am schwierigsten bilden, ihrer Zersetzung den größten Widerstand entgegen²⁾, während umgekehrt die leicht entstehenden Ester der isomeren m- und p-Verbindungen auch leicht gespalten werden³⁾, gerade so wie Schmidlin

¹⁾ Viktor Meyer, Ber. d. chem. Ges. 28 (1895) 1254.

²⁾ Die Bestimmung der Esterifizierbarkeit gestattet daher bei mehrfach substituierten Benzoesäuren eine Entscheidung über deren Struktur. Auch bei den Oxyxanthonen kann die Methylierbarkeit zur Konstitutionsbestimmung mit herangezogen werden. Denn es zeigten v. Kostanecki u. Dreher, Ber. d. chem. Ges. 26 (1893) 71, daß das 1-Oxyxanthon, das ein Hydroxyl in Nachbarstellung zum Karboxyl enthält,



im Gegensatz zu seinen Isomeren dadurch charakterisiert ist, daß es ein schwer lösliches Natriumsalz gibt und nicht methyliert werden kann. Auch die Di- und Trioxyxanthone lassen durch ihre partielle oder totale Methylierbarkeit erkennen, ob ein Hydroxyl in Stellung 1 steht oder nicht. Das Isooxanthon liefert ein Beispiel für die partielle Methylierbarkeit bei Dioxoxyanthonen. Als Trioxoxyxanthonäther ist hier vor allem das Gentisin zu nennen (siehe Tambor, Synthese des Gentians, Inang.-Dissert., Bern 1894). Vgl. auch die von Küster u. Stallberg, Ann. Chem. 278 (1894) 207, beobachteten, das Gebiet der sterischen Hinderung tangierenden Erscheinungen.

³⁾ Bei den von Henry, Hjelt, Hantzsch usw. untersuchten inneren Anhydriden (loc. cit.) sind dagegen die ringschützenden Alkyle auch zugleich die den Ringschluß begünstigenden. Hjelt, Ber. d. chem. Ges. 24 (1891) 1286, fand für die Umsetzung von 50 % der γ -Oxysäuren in die zugehörigen Laktone fol-

und Hodgson¹⁾ für den sich überaus langsam bildenden²⁾ Ester der Triphenylessigsäure auch eine sehr schwere Verseifbarkeit festgestellt haben; wie denn überhaupt die durch Substitution am α -Kohlenstoffatom in ihrer Esterifizierungsgeschwindigkeit gehemmten Säuren auch eine entsprechend geringe Verseifungsgeschwindigkeit ihrer Ester erkennen lassen³⁾.

Die Tatsache einer Hinderung⁴⁾ chemischer Reaktionen durch orthoständige Substituenten ist in der Folge durch manche neue Beispiele bestätigt worden.

E. Bamberger und Rising⁵⁾ fanden z. B. bei der Einwirkung von Nitrosokohlenwasserstoffen auf Mono-, Di- und Trimethylarylhydroxylamine, daß die Geschwindigkeit der Azoxykörperbildung bei den orthomethylierten Verbindungen am geringsten ist, während den para- und noch weit mehr den meta-methylierten Verbindungen eine viel größere Geschwindigkeit zukommt⁶⁾. Ebenso zeigte Scholtz⁷⁾, daß bei der Reaktion von aliphathischen Dibromiden, sowie aromatischen 1,4- Dibromiden mit primären aromatischen Aminen nur dann ein Ringschluß eintritt, wenn das Amin keinen Substituenten in Orthostellung enthält⁸⁾.

gende Zeiten: Oxybuttersäure 906 Minuten, Oxyvaleriansäure 126 Minuten, n-Oxykapronsäure 70 Minuten, Isooxykapsäure 56 Minuten, Oxymethylbenzoesäure 15 Minuten. Die Beständigkeit der Laktone steigt in derselben Reihenfolge.

¹⁾ Schmidlin u. Hodgson, Ber. d. chem. Ges. 41 (1908) 444.

²⁾ Nach Gy, Ber. d. chem. Ges. 41 (1908) 4312, bewirkt die Einführung eines Phenylrestes in die Essigsäure eine Verminderung der Esterifikationskonstante auf den halben Wert, die Einführung von zwei Phenylgruppen eine Herabminderung auf den 88. Teil, und drei Benzolkerne verringern den Wert um das 7700—50 000fache.

³⁾ Sudborough u. Feilmann, Journ. Chem. Soc. 75 (1899) 467 (loc. cit. in diesem Kapitel)

⁴⁾ Daß es sich nicht um eine völlige Hinderung handelt, sondern vielmehr um eine Reaktionsverzögerung, betont Elbs, Zeitschr. f. Elektrochem. 10 (1904) 579.

⁵⁾ Bamberger u. Rising, Ann. Chem. 316 (1901) 257.

⁶⁾ Die metamethylierten Derivate reagieren ebenso schnell wie die methylierten.

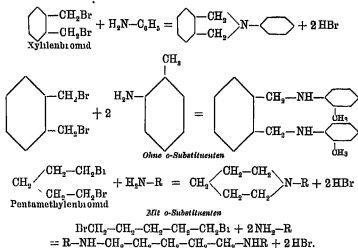
⁷⁾ Scholtz, Ber. d. chem. Ges. 31 (1898) 414, 627, 1154, 1707, 32 (1899) 2251; Scholtz u. Friemehl, Ebenda 32 (1899) 848; Scholtz u. Wassermann, Ebenda 40 (1907) 852.

⁸⁾ Als ein o-substituiertes Phenylamin und zwar als ein 1-, 5-, 6-Phenylamin kann auch das o-Naphthylamin



betrachtet werden.

Besitzt dasselbe jedoch einen orthoständigen Substituenten, so entsteht eine Verbindung mit offener Kette, z. B.:



Das Orthochloranilin lieferte auch die Dichlor-biphenyl-pentamethylen-diaminverbindung nur schwierig beim Erhitzen im Bombenrohr. Ferner haben Kauffmann und Franck¹⁾ in den Reaktionen der Derivate des Resorcindimethyläthers, welche den Substituenten zwischen den beiden Methoxylen enthalten, typische Fälle von sterischer Hinderung erkannt. Der Aminoresorcindimethyläther läßt sich unter gewöhnlichen Bedingungen weder acetylieren noch mit Benzaldehyd kondensieren, und die Bildung eines Thioharnstoffes, sowie die Diazotierung mit salpetriger Säure verlief nur sehr langsam. Auch war das Diazoniumsulfat des Aminoresorcindimethyläthers äußerst beständig.

In gleicher Weise setzt der Nitroresorcindimethyläther der Zinkstaubreduktion einen großen Widerstand entgegen. Auch bei der Benzozinkkondensation haben Ekecrantz und Ahlqvist²⁾ in das Gebiet der sterischen Hinderung gehörige Erscheinungen beobachtet, und sich größere Seitenketten als kondensationshindernd erwiesen.

Trotz dieser für die Anschauungen V. Meyers sprechende Beispiele kann man darüber nicht im Zweifel sein, daß die rein mechanische, einzig und allein durch die Raumerfüllung der orthoständigen Substituenten bedingte Hinderung, — auf welche V. Meyer abstellt und die auch Stark³⁾ zur Erklärung dafür heranzieht, da

¹⁾ Kauffmann u. Franck, Ber. d. chem. Ges. 40 (1907) 3999.

²⁾ Ekecrantz u. Ahlqvist, Ark. Kemn. Min. Geologi 3 (1909) Nr. 13.

³⁾ Stark, Ber. d. chem. Ges. 42 (1909) 715.

das 2-Methyl-3-Amidochinolin sowohl mit salzsaurem Hydroxylamin als mit Semicarbazid reagiert, das um einen Benzolkern reichere 2-Methyl-3-Benzoylchinolin nur mit ersterem und das um zwei Benzolkern reichere 2-Phenyl-3-Benzoylchinolin mit keinem von beiden, — dem ganzen Umfang der Tatsachen nicht gerecht zu werden vermag.

Würde wirklich das Volumen eines Substituenten der einzige Faktor sein, welcher hier in Frage kommt, dann müßte man erwarten, daß ganz allgemein jede Reaktion von irgend welchen mit dem Phenylrest direkt verknüpften Gruppen, durch orthoständige Substituenten von einem gewissen Volumen dieser letzteren an, eine Hemmung erfahren würde.

Eine Reaktionsbeschleunigung durch eine Substitution in Nachbarstellung wäre überhaupt ein Ding der Unmöglichkeit, wenigstens für gewöhnliche Substituenten mit einem Atomgewicht, das höher liegt als dasjenige des Wasserstoffs¹⁾. Diese Erwartungen bestätigen sich aber keineswegs.

Es ist zwar richtig, daß sehr häufig die Orthosubstitution eine Hemmung ausübt, und daß Reaktionen, die bei der Stammsubstanz und deren Meta- und Paraderivaten spielend verlaufen, völlig versagen, sobald der Substituent orthoständig ist²⁾. Es gibt aber anderseits auch Fälle, wo gerade umgekehrt die Substitution eine Reaktionsbegünstigung mit sich bringt³⁾. Goldschmidt und Ingebrechtsen⁴⁾ konstatierten bei den Orthonitroverbindungen der aromatischen Karbon-

¹⁾ Einzig das Coronium der Sonnenatmosphäre, dem nach Mendelejeff das Atomgewicht 0,4 zukommt, das mehr als hypothetische „Newtonium“, dem Mendelejeff ein Atomgewicht von 0,000001 zugeordnet hat (siehe Arrhenius, Theorien der Chemie, Leipzig 1906, S. 85), und die Elektronen dürften demnach als reaktionsbeschleunigende Substituenten in Betracht zu ziehen sein. Die Nichtexistenz von solch merkwürdigen Benzolderivaten schließt natürlich derartige Substituenten von selber aus.

²⁾ Eine der glattesten Reaktionen, die Blausäureanlagerung an Benzaldehyd und die Verseifung des entstehenden Mandelsäurenitrils (Übungspräparat nach Gattermann, Die Praxis des organischen Chemikers, Leipzig 1900, S. 268) liefert z. B. sehr schlechte Ausbeuten, sobald man versucht, vom Salzyaldehyd aus zur o-Oxymandelsäure zu gelangen.

³⁾ Siehe außer den folgenden Angaben: G. Goldschmidt, Ber. d. chem. Ges. 39 (1906) 651; G. Goldschmidt, Knöpfer, Krczmar u. Spitzauer, Monatsh. f. Chem. 18 (1897) 437, 19 (1898) 406, 20 (1899) 734, 22 (1901) 659, 749, 24 (1903) 707; Hertzka, Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wiss., math.-naturw. Kl. IIb 113 (1904) 1169, Monatsh. f. Chem. 26 (1905) Februar; Werner, Ber. d. chem. Ges. 39 (1906) 27.

⁴⁾ Goldschmidt u. Ingebrechtsen, Zeitschr. f. physik. Chem. 48 (1904) 435.

säuren und Amine eine größere Reduktionsgeschwindigkeit¹⁾ als bei den isomeren Nitrokörpern²⁾.

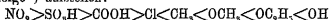
Pinnow³⁾ zeigte, daß bestimmte Radikale⁴⁾ in Orthostellung zu einer Nitrogruppe die Bildung chlorierter Amine bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure begünstigen, wie dies für die elektrolytische Reduktion Chilesotti⁵⁾ wahrscheinlich gemacht hat.

Martinsen⁶⁾ fand dann ferner in seiner wichtigen Untersuchung über die Reaktionskinetik der Nitrierung auf der ganzen Linie Resultate, die mit der einfachen Raumerfüllungstheorie nicht in Einklang zu bringen sind.

Die Nitrogruppe hemmt in Orthostellung zum Karboxyl nicht mehr, sondern weniger als in Meta- und Parastellung.

Ähnlich verhält sich das Karboxyl⁷⁾ und die stärker verlangsamend wirkende Sulfogruppe SO_3H , und das in Meta- und Parastellung hemmende Chlor begünstigt die Nitrierung sogar, wenn es orthoständig ist. Auch Methyl beschleunigen, wie schon 20 Jahre früher Spindler⁸⁾ festgestellt hatte, und zwar bewirkt die zweite eingeführte Methylgruppe eine Beschleunigung um das 302fache, die dritte eine Beschleunigung um das 1660fache

Noch stärker als Methyl beschleunigen Methoxyl, Aethoxyl und die OH-Gruppe. Nach Martinsen läßt sich demnach für die Beeinflussung der Nitrierung durch die verschiedenen Substituenten die Reihenfolge⁹⁾ aufstellen:



¹⁾ Vgl. auch Elbs (loc. cit.) Hinweis auf stereochemische Hinderungen bei der elektrolytischen Reduktion aromatischer Nitrokörper.

²⁾ Dagegen besaß die Methylgruppe eher einen verkleinernden Einfluß. Auch schwachte dieselbe die Wechselwirkung zwischen NO_2 und NH_2 .

³⁾ Pinnow, Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 63 (1901) 352.

⁴⁾ NR_2 , OR, R = Alkyl.

⁵⁾ Chilesotti, Zeitschr. f. Elektrochem. 8 (1902) 5.

⁶⁾ Martinsen, Zeitschr. f. physik. Chem. 59 (1907) 605; siehe auch Ebenda 50 (1904) 385.

⁷⁾ Die hemmende Wirkung der Carboxylgruppe beruht auf deren saurem Charakter und kann daher durch Esterifizierung abgeschwächt werden. Die Aminogruppe begünstigt umgekehrt die Nitrierung. Es treten gleich zwei Nitrogruppen ein

⁸⁾ Spindler, Ann. Chem. 224 (1883) 283.

⁹⁾ Rechts von dem bald beschleunigenden, bald verzögernden Chlor stehen die Beschleuniger, links die Verzögerer. Die letzteren haben zugleich die Eigentümlichkeit, die eintretende Nitrogruppe in Metastellung zu orientieren, während die Beschleuniger einen Eintritt in Ortho- oder Parastellung bedingen.

Den Beschleunigern ist nach Spindlers Untersuchungen das Brom anzureihen, während das Chlor demselben Forscher nur in seiner Hemmungswirkung bekannt geworden ist.

Eine beschleunigende Wirkung von der Orthostellung aus besteht auch für die Nitrogruppe, indem dieselbe nach Ruff und Stein¹⁾ die Lichtempfindlichkeit des Diazobenzolchlorids zu erhöhen vermag, während die Methylgruppe den entgegengesetzten Einfluß ausübt. Zudem wächst die Lichtempfindlichkeit bei den diazierten Aminen mit der Zahl der in den Kernen vorhandenen Atome.

Endlich haben auch die Untersuchungen von Cohen und Miller²⁾ über den Einfluß von Substituenten im Kern auf die Oxydationsgeschwindigkeit der Seitenkette³⁾ und über die Oxydation der halogenierten Toluole ergeben, daß die hemmende Wirkung des Broms in der Meta-⁴⁾ und nicht in der Orthostellung am ausgeprägtesten ist, und bei Parasubstitution findet sogar Beschleunigung statt.

Tatsachen, wie die soeben genannten, welche mit Viktor Meyers Raumerfüllungstheorie der Substituenten nicht zusammenzureimen waren, mußten zur Entwicklung von Vorstellungen führen, welche der beobachteten Hemmung auf anderem Wege gerecht werden wollten. Auch war es das grob mechanische Element in Viktor Meyers Hypothese, welches da und dort Widerspruch hervorrief⁵⁾.

Durch Einführung eines neuen Momentes suchte Obermiller⁶⁾ dem Begriff der sterischen Hinderung dadurch eine verfeinerte Form zu geben, daß er für die Hemmung nicht allein das durch die ruhenden Atome bestimmte Gesamtvolumen (Atomvolumen + Aetherhülle) verantwortlich machte, sondern annahm, daß das Volumen durch gewisse

¹⁾ Ruff u. Stein, Ber. d. chem. Ges. 34 (1901) 1668.

²⁾ Cohen u. Miller, Journ. Chem. Soc. 85 (1904) 174, 1622

³⁾ Vgl. demgegenüber die Abhandlungen von Menschutkin, Ueber die Beeinflussung der Eigenschaften von Kohlenstoffverbindungen mit offener und geschlossener Kette durch Seitenketten, Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 29 (1897) 444, 616; Ber. d. chem. Ges. 30 (1897) 2966; Zeitschr. f. physik. Chem. 34 (1900) 157.

⁴⁾ Wegscheider, Oester. Chem.-Ztg. 4 (1901) 1, schreibt der Metasubstitution eine ausgezeichnete Stellung zu, während sich Ortho- und Parastellung analog verhalten.

⁵⁾ Elbs (loc. cit.) warnt z. B. vor einer allzu buchstäblichen Fassung des Begriffs der „sterischen Hinderung“.

⁶⁾ Obermiller, Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 77 (1908) 65; siehe auch Ebenda [N. F.] 75 (1907) 1, siehe eine Kritik von Obermillers Anschauungen bei Fittscheim, Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 76 (1907) 185, welcher seinerseits mit „Affinitätsüberschüssen“ arbeitet zur Erklärung von Orientierungseinflüssen im Benzolkern. Hollemann spricht sich ebenda über diese Kritik ungünstig aus.

Eigenschwingungen vergrößert wird, welche einzelne Gruppen im Molekül ausführen können.

Durch diese Modifikation erhielt zwar Obermiller's¹⁾ Beobachtung, daß die Sulfonierung des Phenols in Orthostellung durch Temperaturerniedrigung und Konzentrationsverminderung begünstigt wird, eine Deutung. Es blieben aber auch hier die vorhin genannten Beispiele einer Reaktionserleichterung durch Orthosubstitution unerklärt.

Um der „*Abhängigkeit von der Art der Reaktion*“ besser gerecht zu werden, haben H. Kauffmann und Franck²⁾ die Auffassung des einen von ihnen³⁾, daß die Valenzstriche, welche die Atome im Molekül vereinigen, die Bedeutung eines gleichsam schematisch wiedergegebenen Kraftfeldes besitzen, auf die „*sterische Hinderung*“ angewendet, indem sie nicht den Raum, welchen die Substituenten beanspruchen, sondern die Kraftlinien, welche von diesen ausgehen, als Ursache der Hinderung betrachten. Sicherlich steckt in dieser Hypothese ein stark entwicklungsfähiges Element, auch wenn man sich nicht an die spezielleren Anschauungen Kauffmanns bindet⁴⁾, der in den Elektronen die Erzeuger des Kraftfeldes sieht.

Denn daß Kraftfelder in Äther zwischen den schon vorhandenen wie den neu hinzutretenden Substituenten die Veranlassung von Orientierungen⁵⁾ in Benzolkern bilden, ist von großer Wahrscheinlichkeit

Die Möglichkeit für das Auftreten eines Kraftfeldes ist auch gegeben, sobald nur die Substituenten um eine Gleichgewichtslage zu

¹⁾ Obermiller, Ber. d. chem. Ges. 40 (1907) 3630

²⁾ Kauffmann u. Franck, Ber. d. chem. Ges. 40 (1907) 3999

³⁾ Kauffmann, Physik. Zeitschr. 9 (1908) 311; vgl. auch Stark, Ebenda S. 85

⁴⁾ Zuerst hat J. Thomson, Phil. Mag. [6] 7 (1904) 287, die Elektronen zur Erklärung der Valenz herangezogen, indem er sich denkt, daß von den negativ geladenen Elementarteilchen, welche irgendeinem Atom umkreisen, eines oder zwei oder drei ihre Bahn verlassen können, wodurch dann ein entsprechendes Manko an negativer Elektrizität zustande kommt, so daß die auf den Atomen selbst konzentrierte positive Restladung überwiegt. Während in dieser Weise ein ein-, zwei-, drei- usw. wertiges positives Ion aus dem neutralen Atom entsteht, kann sich umgekehrt ein ein- oder mehrwertiges Ion dadurch bilden, daß sich ein oder mehr Elektronen von außen anlagern. Dieser auf den ersten Blick sehr einleuchtenden Hypothese stehen jedoch große Schwierigkeiten entgegen. Man braucht nur unter anderem an die Schwierigkeit zu denken, welche für Atome besteht, die bald positiv, bald negativ fungieren. Zudem steht diesem und anderen Versuchen, die Elektronen in der Valenzlehre zu verwerten, bei dem gegenwärtigen Stand der Forschung der Ballast an rein hypothetischem Arbeitsmaterial im Wege.

⁵⁾ Als „*Orientierung*“ definiert Obermiller (loc. cit.) „*eine Reaktionsbegünstigung bestimmter Wasserstoffatome*“.

oszillieren oder regelmäßige Kontraktionen und Expansionen auszuführen vermögen. Die erstere Annahme steht durchaus mit den herrschenden Anschauungen in Uebereinstimmung und stellt zugleich den Kontakt her mit der *Eigenschwingungshypothese* von Obermiller.

Nicht das durch diese Eigenschwingungen vergrößerte Volumen wäre es, welches durch „sterische Hinderung“ die herantretenden Substituenten zwingt, eine andere als die Nachbarstellung aufzusuchen, sondern das durch das oszillierende Atom oder Radikal im umgebenden Aether erzeugte Kraftfeld.

Bjerknes¹⁾ hat in seinen meisterhaften theoretischen und experimentellen Untersuchungen über die hydrodynamischen Fernkräfte jene Kraftfelder, welche durch pulsierende und oszillierende Kugeln in einer Flüssigkeit entstehen, und das Verhalten indifferenten Kugeln gegenüber denselben studiert und zugleich die Analogie mit den entsprechenden magnetischen Kraftliniensystemen dargetan.

Auf die Schwingungen der Moleküle, Atome und Radikale übertragen, werfen jene Untersuchungen ein Licht auf das Wesen der Affinität, auf die mancherlei Anziehungs- und Abstoßungserscheinungen, wie sie gerade bei den orientierenden Einflüssen im Benzolkern zutage treten. Auch erscheint die Existenz von positivierenden und negativierenden Elementen und Radikalen im Zusammenhang mit bestimmten, ein Spannungs- oder Stauungsfeld im Aether erzeugenden Atombewegungen von besonderem Interesse.

Dieser elektrisch verschiedenartige Charakter der Substituenten ist es auch, welcher in jüngster Zeit mehr und mehr zur Erklärung der richtenden Einflüsse im Benzolkern herangezogen wird²⁾.

Während Viktor Meyer und seine Schüler³⁾ unter anderem in einer Untersuchung, betitelt: „*Das Fluor*⁴⁾ und die *Esterregel*“, betonten, daß hauptsächlich das Atomgewicht⁵⁾ des Substituenten⁶⁾,

¹⁾ V. Bjerknes, Vorlesungen über hydrodynamische Fernkräfte, nach C. A. Bjerknes' Theorie, Leipzig 1902, 2 Bände.

²⁾ Siehe über das Gebiet der sterischen Hinderung auch die zusammenfassende Abhandlung von Jul. Schmidt. Ueber den Einfluß der Kernsubstitution auf die Reaktionsfähigkeit aromatischer Verbindungen, Ahrens-Hers' Sammlung chemischer Vorträge, 1902.

³⁾ van Loon u. Viktor Meyer, Ber. d. chem. Ges. 28 (1895) 1270; van Loon, Dissert., Heidelberg.

⁴⁾ Das Fluor sollte sich demnach in seinem Verhalten dem Methyl und Hydroxyl, nicht aber dem Chlor, Brom und Jod anschließen.

⁵⁾ Resp. das wahre Atomvolumen (Raumerfüllung).

⁶⁾ Der Einfluß der Orthosubstituenten würde demnach in der Reihenfolge H, C, N, O, F, Cl, Br, J ansteigen.

nicht aber der negative oder positive Charakter für die sterische Hinderung in Betracht zu ziehen sei, ist von Michael¹⁾ der gegen-
teilige Standpunkt vertreten worden, der Standpunkt also, der die
chemische Natur der Substituenten, die, je nach ihrer Stellung, mit
verschiedener Stärke zum Ausdruck kommt, als maßgebend ansieht²⁾.

Erwähnt sei, daß auch Wegscheider³⁾ die Bedeutung der
elektropositiven oder elektronegativen Art der Atome im Molekül
hervorgehoben hat und zwar sowohl für die Geschwindigkeit, mit
welcher Bindungen an dem betreffenden Atom durch andere ersetzt
werden⁴⁾, wie für die Wasserstoff- oder Hydroxylionenabspaltungs-
fähigkeit einer Verbindung⁵⁾, und Wildermann⁶⁾ hat schon früher
für die Kohlenwasserstoffe der Fettreihe gefunden, daß die Halogenie-
rung um so langsamer fortschreitet, je mehr der positive Rest durch Ein-
führung negativer Chlor- oder Bromatome „neutralisiert“⁷⁾ worden ist⁸⁾.

Was nun die Untersuchungen von Michael anbetrifft, so kommt
derselbe zum Schluß, daß die von Viktor Meyer eingeschlagene
Methode⁹⁾ der Esterifizierung¹⁰⁾ organischer Säuren zu Resultaten

¹⁾ Michael, Ber. d. chem. Ges. 39 (1906) 2139, 42 (1909) 310, 3157;
Michael u. Oechelin, Ebenda S. 317; vgl. ferner Michael, Ber. d. chem. Ges.
19 (1896) 1372, 1377, 1378, 1381, 1390, 34 (1901) 3644; Journ. f. prakt. Chem.
[N. F.] 60 (1899) 286, 322, 409, 68 (1903) 437, 72 (1905) 542; Ann. Chem. 363
(1908) 21; Amer. Chem. Journ. 30 (1908) 19; Michael u. Browne, Ebenda 9
(1887) 282; Michael u. Palmaer, Ber. d. chem. Ges. 19 (1886) 1375; Michael
u. Jeanprêtre, Ebenda 25 (1892) 1616, Michael u. Schultheß, Journ. f.
prakt. Chem. [N. F.] 46 (1892) 245; Michael u. Tissot, Ebenda S. 892; Michael
u. Murphy, Ann. Chem. 363 (1908) 95; Michael u. Bunge, Ber. d. chem. Ges.
41 (1908) 2907; Michael u. Smith, Amer. Chem. Journ. 39 (1908) 16

²⁾ So sagt Michael auf Grund einer gemeinsam mit Wolgast aus-
geführten Untersuchung, „daß die Hypothese der Raumerfüllung mit den Be-
ziehungen zwischen Struktur der Alkohole und der Esterifikationsgeschwin-
digkeit im unlöslichen Widerspruch steht“ [Ber. d. chem. Ges. 42 (1909) 3174].

³⁾ Wegscheider, Oesterr. Chem.-Ztg. 4 (1901) 1.

⁴⁾ Das Gesetz von der Erhaltung der Bindungen verlangt, daß bei chemi-
schen Umwandlungen die kleinstmögliche Zahl von Bindungen gelöst werde

⁵⁾ Durch elektronegative Atome oder Radikale wird die Fähigkeit zur
Wasserstoffionenbildung erhöht und die Fähigkeit zur Hydroxylionenabspaltung
vermindert.

⁶⁾ Wildermann, Ber. d. chem. Ges. 23 (1890) 3174

⁷⁾ Es ist dies das „Gesetz der Neutralisation in der Halogenierung“.

⁸⁾ Hierher gehört auch die Beobachtung von Rupe und Kessler, Ber.
d. chem. Ges. 42 (1909) 4715, daß negative Substituenten die Semikarbazonbildung
hemmen.

⁹⁾ Daß nach der Esterdarstellungsmethode durch Einwirkung einer starken
Säure auf eine Lösung der zu esterifizierenden Säure in Alkohol die estere als

geführt hat, welche jenen zum Teil völlig entgegengesetzt sind, die man bei direkter Esterifizierung¹⁾ ohne Zusatz einer fremden Säure²⁾ erhält³⁾, und die Viktor Meyer zu seinen Vorstellungen über „sterische Hinderung“ veranlaßt haben. Nur die letztgenannte Methode ist aber nach Michael geeignet, den Einfluß der Substituenten auf die Esterifizierungsgeschwindigkeit zu verraten; da bei Gegenwart eines Katalysators das „Affinitätsverhältnis zwischen Säure und Katalysator“ maßgebend ist, so daß der Einfluß des Substituenten auf die Veresterung verdeckt werden kann durch den Einfluß der Säure auf die Reaktion zwischen Katalysator und Säure.

Auch nach Bredig⁴⁾ muß zur Erklärung der Wirkung der Wasserstoffionen, welchen Goldschmidt⁵⁾ die Beschleunigung der Esterbildung zuschreibt⁶⁾, eine intermediäre Bindung derselben an

Katalysator fungiert, zeigte Goldschmidt, Bei d. chem. Ges 28 (1895) 3218. Die Veresterung ist angenähert eine monomolekulare Reaktion. Die Geschwindigkeit ist proportional der Konzentration der katalysierenden Säure. Diese wirkt nach Maßgabe ihrer Dissoziation, da die dissoziationszutrückdrängenden Agentien als Verögerer wirken. Goldschmidt, Bei d. chem. Ges 29 (1896) 2208.

¹⁰⁾ Als Katalysator wirkt die dem Alkohol hinzugefügte Salzsäure; siehe die Arbeiten von V. Meyer (loc. cit. S 491), Sirks, Rec trav. chim. Pays-Bas 27 (1908) 246, Julius Meyer, Zeitschr. f. physik. Chem. 62 (1909) 81.

¹⁾ Bei direkter Esterifizierung ergab sich, daß häufig gerade Atome und Radikale von geringer Raumerfüllung stark verzögerten, während solche von großer Raumerfüllung beschleunigten. CH₃ wirkt z. B. stärker verzögernd als Br.

²⁾ Jedoch auch bei direkter Esterifizierung muß eine Katalyse vorliegen, da das Wasserstoffion der eigenen Säure gerade so gut als Katalysator fungiert wie das Wasserstoffion einer fremden. Vgl. über den Zusammenhang der Bildungs- und Verseifungsgeschwindigkeit der Ester mit der Stärke der Säuren: Conrad u. Bittckner, Zeitschr. f. physik. Chem. 7 (1891) 290; Menschutkin, Ann. Chim. Phys. [5] 20 (1880) 289, 23 (1881) 14, 30 (1883) 81, zeigte, daß es sich dabei nicht um eine strenge Gesetzmäßigkeit handelt.

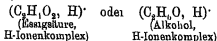
³⁾ Loc. cit. Ferner zeigte Menschutkin, Journ. f. prakt. Chem. [N F] 25 (1882) 197, daß sich die Metanitrobenzoesäure ohne Katalysator 3mal schneller esterifiziert als Benzoesäure, mit einem Katalysator dagegen viel langsamer. Meyer u. Kellas, Zeitschr. f. physik. Chem. 24 (1897) 285; siehe außerdem Wegscheider, Monatsh. f. Chem. 18 (1897) 654, sowie Kailan, Ann. Chem. 351 (1907) 186.

⁴⁾ Bredig, Zeitschr. f. Elektrochem. 9 (1903) 794; vgl. auch Derselbe, Chem.-Ztg. 33 (1909) 104.

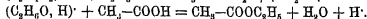
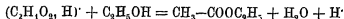
⁵⁾ Goldschmidt, loc. cit.; Goldschmidt u. Udby, Zeitschr. f. physik. Chem. 60 (1907) 728.

⁶⁾ Nach Goldschmidt und Sunde, Bei d. chem. Ges 39 (1906) 711, besteht ein deutlicher Zusammenhang zwischen dem Dissoziationsgrad und der „esterifizierenden Kraft“ der Säuren, ohne daß jedoch Proportionalität vorhanden sei. Die Geschwindigkeitskonstanten wachsen schneller als der Dissozia-

die zu veresternde Säure oder den Alkohol angenommen werden, wobei ein komplexes Ion, z. B.



entsteht, das entsprechend einer der beiden folgenden Gleichungen in Reaktion tritt:



Goldschmidt zieht nur die zweite Gleichung in Betracht, wie auch Michael¹⁾ Doppelmoleküle²⁾ aus dem Alkohol und der katalysierenden Säure als Zwischenverbindung annimmt³⁾.

Ferner besteht nach Goldschmidt eine völlige Unabhängigkeit der Esterifizierungsgeschwindigkeit von der Natur der zu veresternden Säure¹⁾, wie die nachstehende Tabelle beweist, in der das

tionsgrad, was Goldschmidt mit den Verhältnissen bei der Rohrzuckerinversion vergleicht, wo die Geschwindigkeitskonstanten starker zunehmen, als der Wasserstoffionenkonzentration entspricht. Nur sind die Abweichungen von der Proportionalität hier nicht so groß wie bei der Esterifizierung Goldschmidt und Uhly haben dann die Beziehung zwischen Dissoziation und Esterifizierungsgeschwindigkeit weiter untersucht, und bei der Veresterung von Ameisensäure durch Pikrinsäure, Trichloressigsäure, Trichlorbuttersäure und Monochloressigsäure in gleicher Reihenfolge die Leitfähigkeit von $\frac{1}{10}$ normaler Lösung zu 8,56, 0,84, 0,12 und 0,076, und die Anfangskonstanten der Esterbildung zu 8,5, 0,354, 0,101 und 0,063 gefunden. Auch Kistinkowsky, Chem. Zentralbl. 1901, 115, beobachtete Proportionalität zwischen dem Leitvermögen und der Esterifikationsgeschwindigkeit. Derselbe fand auch, daß das Verhältnis der in die Reaktion eingehenden zu der ursprünglich angewandten Säuremenge ein konstantes ist. Erinnert sei an dieser Stelle auch an die Beobachtung von Bruner, Krak. Anz. d. Akad. d. Wiss., Januar 1901, S. 22, daß zwischen der Geschwindigkeit der Bromierung von Phenol, Bromphenol und Anilin und der elektrolytischen Dissoziation dieser Körper ein Parallelismus besteht.

¹⁾ Michael, Ber. d. chem. Ges. 42 (1909) 310.

²⁾ Vgl. Kekulé's Doppelmoleküle zwischen Salzsäure und Kaibinolen.

³⁾ Nach Michael soll der sukzessive Erwerb des Wasserstoffs durch Alkyle einen Abfall „der freien chemischen Energie“ bedingen, weswegen die Tendenz zur Bildung von Doppelmolekülen und damit die Esterbildungsgeschwindigkeit eine Verminderung erfahren würde, während eine Substitution von Wasserstoff durch Chlor, durch Steigerung der Negativität die Bildung von Doppelmolekülen begünstigt. Wird Salzsäure als Katalysator verwendet, so kompliziert sich die Sache insofern, als nun eine Vermehrung der Negativität durch Substitution des Wasserstoffs der Essigsäure durch Chlor, die Tendenz der Säure sich mit dem negativen Alkohol-Salzsäuredoppelmolekül zu vereinigen, vermindert und die Esterbildungsgeschwindigkeit herabsetzt.

⁴⁾ Goldschmidt, Ber. d. chem. Ges. 20 (1896) 2208.

Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten mit verschiedenen Katalysatoren gleichbleibt:

	$\text{CH}_3\text{--COOH}$	$\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--COOH}$	$n\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{--CH}_2\text{--COOH}$	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_2\text{--COOH}$
$\frac{K_{\text{HCl}}}{K_{\text{Pikrinsäure}}}$	2,179	1,544	0,764	0,902	0,920
$\frac{K_{\text{HCl}}}{K_{\text{Pikrinsäure}}}$	0,162	0,115	0,0582	0,655	0,706
$\frac{K_{\text{HCl}}}{K_{\text{Pikrinsäure}}}$	13,5	13,1	13,1	13,8	13,0

Wie Michael, so halt Goldschmidt¹⁾ die Selbstveresterung einer Säure für einen durchaus andersartigen Vorgang als die Esterifikation mit starken Säuren.

Goldschmidt²⁾ betont diesen Standpunkt gegenüber Kailan³⁾, welcher seiner unter Berücksichtigung der Bildung von reaktionshemmendem Wasser⁴⁾ abgeleiteten Gleichung⁵⁾:

$$Kt = (a + n + 1) \log \frac{a}{a - x} - x^0$$

entgegengestellt hatte, daß er für die Selbstveresterung der Trichloressigsäure⁷⁾ durch Wasserzusatz bis zu 4 g Mol. pro Liter keine

¹⁾ Goldschmidt, loc. cit.

²⁾ Goldschmidt, Zetschr. f. Elektrochem 15 (1909) 4.

³⁾ Kailan, Monatsh. f. Chem. 29 (1908) 799, vgl. auch Ebenda 27 (1906) 550, 28 (1907) 678, 705, Ber. d. chem. Ges. 39 (1906) 1054; Ann. Chem 351 (1906) 186 Ueber die Polemik zwischen Goldschmidt und Kailan siehe Zeitschrift f. Elektrochem 15 (1909) 106, 305, 500.

⁴⁾ Ueber die Anwendung der die Esterbildung hemmenden Wirkung des Wassers zur Bestimmung kleiner Wassermengen im Alkohol siehe Goldschmidt, Zetschr. f. Elektrochem. 12 (1906) 432; Goldschmidt u. Sunde, Ber. d. chem. Ges. 39 (1906) 711; Gyr, Ebenda 41 (1908) 4322; Wegscheider, Ebenda 39 (1906) 1054, vgl. auch die Bredig-Fränkelsche Diazoesäureestermethode, Zeitschrift f. Elektrochem. 11 (1905) 525, Ber. d. chem. Ges. 39 (1906) 1756.

⁵⁾ Goldschmidt u. Uddy, Zeitschr. f. physik. Chem. 60 (1907) 728.

⁶⁾ a bedeutet die Konzentration der zu esterifizierenden Säure, n die Wasserkonzentration, r die hydrolytische Gleichgewichtskonstante des salzsauren Alkohols (= 0,15 für Salzsäure als Katalysator) und x die gebildete Estermenge.

⁷⁾ Einen Widerspruch mit der Theorie von Goldschmidt, nach welcher die Wasserwirkung unabhängig ist von der Natur der zu esterifizierenden Säure, sieht Kailan auch darin, daß bei seinen Versuchen über die Esterifizierung der Hydrozimsäure sich der Einfluß des Wassers weit mehr bei Anwendung von Benzoesäure geltend macht, als bei Anwendung von Trichloressigsäure. Erwähnt sei auch, daß Kailan, Monatsh. f. Chem. 30 (1909) 1, bei der Veresterung der Hydrozimsäure mit alkoholischer Salz- und Schwefelsäure nachgewiesen hat, daß

Verzögerung, sondern unter gewissen Bedingungen sogar eine Beschleunigung erhalten konnte¹⁾.

Überblicken wir noch einmal das Gebiet der „sterischen Hinderung“, so gewinnen wir den Eindruck, daß die ursprüngliche buchstäbliche Auffassung V. Meyers mehr und mehr an Boden verliert gegenüber der Anschauung, daß die chemisch-physikalische Natur der Atome und Radikale, insbesondere ihr positiver und negativer Charakter, die Gesetze der Substitution und der Orientierung beherrscht.

Immerhin wird man auch hier nicht zu weit gehen und dem Begriff der „sterischen Hinderung“ als solchem jede Existenzberechtigung absprechen dürfen.

So wird man das Verhalten der Triphenylelessigsäure bei der Ester- und Salzbildung und allen Reaktionen, die mit deren Dissoziation in Zusammenhang stehen, kaum anders als durch sterische Hinderung deuten können; denn vom chemischen Standpunkt aus würde die Einführung der negativen Phenylreste nur eine Verstärkung des Säurecharakters bedingen, während in Wirklichkeit das Umgekehrte stattfindet²⁾.

Auch ist es denkbar, daß die Raumerfüllung der Substituenten und deren elektrochemische Wechselwirkung sich unter Umständen summieren.

Zwei Substituenten in Metastellung des Benzols könnten, bei an und für sich gleicher Raumerfüllung, einen indifferenten Substituenten eher in ihre Mitte eintreten lassen, wenn sie beide elektropositiv oder beide elektronegativer sind, als wenn der eine positiv und der andere negativ ist. Denn im ersten Falle ist infolge der Abstoßung der gleichartigen Gruppen der Zwischenraum größer als im letzteren³⁾.

es nicht einelei ist, welche Säure als Katalysator verwendet wird. Abgesehen davon, daß die Schwefelsäure in wasserarmem Alkohol eine ca. 3mal schwächere Beschleunigung bewirkt als Salzsäure, macht sich der verzögernde Einfluß eines Wasserzusatzes bei der ersteren in geringerem Maße geltend als bei der letzteren.

¹⁾ Es kann jedoch kein Zweifel darüber bestehen, daß bei der Esterifizierung in Gegenwart katalysierender fremder Säuren, gemäß den Voraussetzungen Goldschmidts, eine Verzögerung durch Wasser bedingt wird. Dies konstatierte auch Kistiakowsky bei seiner Untersuchung über die Geschwindigkeit der Bildung zusammengesetzter Aether unter dem Einfluß anorganischer Säuren, Chem. Zentrbl. 1891, 115.

²⁾ Ellis u. Tölle, Gyr u a. (loc. cit.)

³⁾ Es kann eine derartige Wirkung aber nur dann erwartet werden, wenn das zwischen den Substituenten erzeugte Kraftfeld nicht eine gegenteilige, stärkere Wirkung ausübt. Ueber die Beeinflussung der Stellung neu eintretender Sub-

Als eine stersche Hinderung kann ferner die Tatsache gedeutet werden, daß nach Gustavson¹⁾ die bei der Friedel-Craftsschen Reaktion²⁾ fermentartig wirkende Verbindung $\text{Al}_2\text{Cl}_6\text{C}_6\text{H}_5(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ um so weniger Kohlenwasserstoff zu binden vermag³⁾, je höher dessen Molekulargewicht ist.

stutenten durch schon vorhandene siehe z. B. Krafft's Lehrbuch der organischen Chemie, 3. Aufl., 1901.

¹⁾ Gustavson, Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 68 (1903) 209

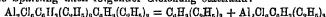
²⁾ Siehe z. B. Friedel u. Crafts, Ann. Chim. Physique [6] 10 (1887) 411; Bull. Soc. Chim. [Nouv. sér.] 27 (1877) 482, [Nouv. sér.] 37 (1882) 6; Engl. Patent Nr. 4769 vom 15. Dezember 1877; Revue scient. 1878, 820; siehe ferner über die Friedel-Craftssche Reaktion: Friedel u. Balzoin, Bull. Soc. Chim. [Nouv. sér.] 35 (1881) 52; Burker, Synthese des Phenylpropylketons und der Benzoylpropionsäure, Ebenda [Nouv. sér.] 35 (1881) 17, [Nouv. sér.] 37 (1882) 4, 5, E u. O. Fischer, Triphenylmethansynthese aus CHCl_3 , C_6H_6 und AlCl_3 , Ber. d. chem. Ges. 14 (1881) 1942; Ann. Chem. Pharm. 194 (1878) 242; Schwarz, Dasselbe, Ber. d. chem. Ges. 14 (1881) 1516; Friedel u. Crafts, Ueber die Verbindungen von Phthalsäureanhydrid mit den aromatischen Kohlenwasserstoffen, Compt. rend. 92 (1881) 838, Marchetti, Ueber die Einwirkung des AlCl_3 auf Naphthalin und Chloräthyl, Gaz. chim. ital. 11 (1881) 265; Silva, Dibenzyl-darstellung, Bull. Soc. Chim. [Nouv. sér.] 36 (1881) 24; Essner, Ebenda [Nouv. sér.] 36 (1881) 212, Gustavson, Einwirkung von Brom auf Cymol in Gegenwart von Aluminiumbromid, Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 9 (1877) 287, Derselbe, Ebenda 9 (1877) 214; Friedel u. Crafts, Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 16 (1877) 239, Höning u. Beigel, Einwirkung von Chloroform auf Naphthalin im Beisein von Aluminiumchlorid [Darstellung des „Synanthracens“ ($\text{C}_{14}\text{H}_{10}$)], Monatsh. f. Chem. 3 (1882) 668; Beckurts u. Otto, Ber. d. chem. Ges. 11 (1878) 472; Engler u. Rontal, Ueber Naphthabildung, Ebenda 42 (1909) 4610, 4613, 4620, Kipal, Ueber den Verlauf der Friedel-Craftsschen Reaktion bei unsymmetrischen Polycarbonsauren, Monatsh. f. Chem. 30 (1909) 855, siehe auch Skita, Inaug.-Dissert. 1901.

³⁾ Das fermentartige Additionsprodukt, das sich bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid oder Aluminiumbromid auf Äthylchlorid bildet: $\text{Al}_2\text{Cl}_6\text{C}_6\text{H}_5(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, vermag 6 Benzolmoleküle, 5 Toluolmoleküle, 4 Moleküle m-Xylol, 3 Moleküle Neptylen und nur 1 Molekül symmetrisches Triäthylbenzol zu addieren. Was den Mechanismus der Reaktion von Friedel-Crafts (1877), vgl. C. Beilstein (1893) 20, betrifft, so nimmt Gustavson (loc. cit.), siehe ferner Ber. d. chem. Ges. 11 (1878) 2151; Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 15 (1883) u. 16 (1884); Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 34 (1886) 161; Compt. rend. 136 (1903) 1065, an, daß sich zuerst aus $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} + \text{Al}_2\text{Cl}_6$ die Verbindung $\text{Al}_2\text{Cl}_6\text{C}_6\text{H}_5(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ bildet. Ist Äthylchlorid im Ueberschuß vorhanden, so greift das letztere weiter ein unter Substitution allen Wasserstoffes im Ferment, so daß $\text{Al}_2\text{Cl}_6\text{C}_6(\text{C}_2\text{H}_5)_6$ entsteht. Ist überschüssiges Benzol zugegen, so verbindet sich dieses mit dem Ferment $\text{Al}_2\text{Cl}_6\text{C}_6\text{H}_5(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, wozu letzteres auch aus Äthylbenzol und Salzsäure bei Gegenwart von Aluminiumchlorid entsteht. Die Bezeichnung „Ferment“ hat Gustavson der metallorganischen Zwischenverbindung mit Rücksicht darauf gegeben, daß dieselbe im-

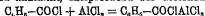
Die stereochemische Spezifität der Fermente.

Steirische Hinderungen können vielleicht auch zur Erklärung der eigenartigen stereochemischen Spezifität¹⁾ der Fermente herangezogen

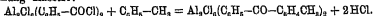
stande ist, mehrere Male zu wirken. Auch sieht er eine weitere Analogie in der festen Bindung zwischen mineralischer und organischer Substanz, deren Trennung gleichbedeutend mit der Zerstörung des Fermentes ist. Dieses wirkt dadurch, daß es sich an Kohlenwasserstoffe addiert und diese dem Äthylchlorid in einem reaktionsfähigen Zustande darbietet. In dieser Weise wird in der Verbindung $\text{Al}_2\text{Cl}_6\text{C}_6\text{H}_5\cdot 6\text{C}_6\text{H}_5$ der Wasserstoff des Benzols in Gegenwart von Äthylchlorid durch C_6H_5 ersetzt, und die Entdeckung der Additionsfähigkeit und Substitution der addierten Kohlenwasserstoffe bei synthetisch gewonnenen Verbindungen vom Typus $\text{Al}_2\text{Cl}_6\text{C}_6\text{H}_5$ war es, welche Gustavson zuerst auf den Gedanken brachte, es könnten diese Substanzen die wesentlichen Vermittler der Friedel-Crafts'schen Reaktion sein. Die Isolierung des Fermentes $\text{Al}_2\text{Cl}_6\text{C}_6\text{H}_5$ durch Abspaltung des Benzols aus der Verbindung $\text{Al}_2\text{Cl}_6\text{C}_6\text{H}_5\cdot 6\text{C}_6\text{H}_5$ mittels Petroläther (der das Benzol aufnimmt) und die Isolierung des Fermentes $\text{Al}_2\text{Cl}_6\text{C}_6\text{H}_5(\text{C}_2\text{H}_5)$, bestätigte diese Ansicht. Auch bei der letztgenannten Reaktion wurde das Ferment von dem gebildeten substituierten Kohlenwasserstoff mit Hilfe von Petroläther gelöst, indem die Spaltung nach folgender Gleichung stattfand:



Das Äthylbenzol geht in den Petroläther. (Noch reaktionsfähiger wird das Aluminiumchlorid, wenn man es gleichsam im statu nascendi anwendet, wie das Radziewanowski, Ber. d. chem. Ges. 28 (1895) 1185, durch Zusammenbringen von Aluminium mit Sublimat bewerkstelligt hat, wobei Quecksilber und Aluminiumchlorid im Reaktionsgemisch entstehen.) Bei der Einwirkung von Säurechloriden auf Kohlenwasserstoffe in Gegenwart von Aluminiumchlorid haben Friedel und Gustavson ebenfalls angenommen, daß das Aluminiumchlorid zuerst auf den Kohlenwasserstoff einwirkt, während Boeseken, Rec. trav. chim. Pays-Bas 19 (1900) 20, 20 (1901) 21, demgegenüber eine primäre Addition von Säurechlorid und Aluminiumchlorid annimmt, entsprechend der Gleichung:



Dieses würde dann mit dem Benzol unter Salzsäureabspaltung reagieren, wobei sich die Verbindung $\text{C}_6\text{H}_5\text{—COClC}_6\text{H}_5\text{AlCl}_2$ bildet, welche dann weiter mit Wasser glatt in Benzophenon übergeht, während sich das Aluminiumchlorid im Wasser löst. Für die Synthese von Phenyltolylketon aus $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_3$ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$, und von Phenyltolylmethan aus $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_3$ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_2\text{Cl}$ mittels Aluminiumchlorid oder Eisenchlorid nehmen Ferrier, Ber. d. chem. Ges. 33 (1900) 815, sowie Steele, Journ. Chem. Soc. 83 (1908) 1490, ebenfalls die Bildung eines Zwischenproduktes $\text{Al}_2\text{Cl}_6(\text{C}_6\text{H}_5\text{—COCl})_2$ an, welches sich mit Toluol nach der folgenden Gleichung umsetzt:



In anderer Weise interpretiert wiederum Kronberg, Journ. f. prakt. Chem. [N F] 61 (1900) 494, die Reaktion, indem er sich vorstellt, daß sich im Säurechlorid, z. B. $\text{C}_6\text{H}_5\text{—COCl}$, die doppelte Bindung des Carbonyls löst unter Addition von Aluminiumchlorid:

Es würde dies auch mit der Annahme im Einklang stehen¹⁾, daß der Spaltung eine intermediäre Bindung zwischen Substrat und Ferment vorausgeht.

Was eben diese Spezifität anbelangt, so hatte schon Pasteur^{2a)} beobachtet, daß eine mit *Penicillium glaucum* versetzte Lösung von traubensaurem Ammon linksdrehend wird, da der Pilz aus dem racemischen Gemisch von rechts- und links-Weinsäure nur die erstere durch Spaltung eliminiert, und in derselben Weise vermag er durch Zerstörung des Rechtsantipoden aus der racemischen Form das l-Mannonsäurelaktat, die l-Glutaminsäure und die l-Glyzerinsäure zu isolieren, während bei der Einwirkung auf die synthetische inaktive

stat zeigt die von Bourquelot, *Compt. rend.* 136 (1903) 762, hervorgehobene Tatsache, daß von den Hexabiosen, die aus 2 Molekülen Glukose aufgebaut sind, jede ihr eigenes Ferment besitzt. Es werden gespalten: Die Maltose durch Maltase, die Gentiobiose durch Gentiobiase, die Trehalose durch Trehalase, die Turanose durch Turanase. Ebenso verhalten sich die aus 1 Molekül Glukose und 1 Molekül eines anderen Zuckers aufgebauten Hexabiosen. Es entspricht der Saccharose die Invertase, der Laktose die Laktase, der Melibiose die Melibiase. Aus den Hexatriosen vermögen dieselben Fermente nur 1 Molekül abzuspalten, z. B. das Invertin aus der Gentianose die Lävulose, so daß ein Polysaccharid so viel Fermente zu seiner Spaltung benötigt, als die um 1 verminderte Zahl der Hexosen, aus denen sein Molekül besteht, beträgt.

^{1a)} Emil Fischer, *Ber. d. chem. Ges.* 23 (1890) 382, 2620, 25 (1892) 1259, 27 (1894) 2985, 3479, 28 (1895) 1429; E. Fischer u. Thierfelder, *Ebenda* 27 (1894) 2095; *Zeitschr. f. physiol. Chem.* 26 (1898) 64; *Organische Synthese und Biologie*, Faraday Lecture, Berlin 1908, S. 25.

²⁾ Abderhalden, *Lehrbuch* loc. cit. S. 628, sagt darüber: „Der Umstand, daß die Fermente asymmetrisch wirken, legt die Vermutung nahe, daß sie selbst auch asymmetrisch gebaut sind. Das Ferment muß genau auf die Verbindung, welche es spalten soll, eingestellt sein.“ Oppenheimer, *Med. ärztl. Bibliothek*, Heft 10, S. 10, 11, schließt aus den Fischerischen Beobachtungen: „... daß vielleicht die Spezifität der Fermente auf einer besonderen, räumlich bedingten Atomgruppierung beruht, daß die Fermente spezifische Gruppen enthalten, die nur an ähnlich konfigurierte Gruppen des Substrats sich anpassen können, und daß nur auf Grund einer solchen Anpassung die zweite Phase der fermentativen Prozesse, der Zerfall des Substrats erfolgen kann, der sich dann im wesentlichen unter den Bedingungen der Katalyse vollzieht.“

¹⁾ Für die Annahme einer solchen Bindung spricht auch die Beobachtung, daß Pepsin und Papain sich mit dem Fibrin so fest verankern, daß man sie durch Auswaschen nicht mehr abtrennen kann. Siehe Cramer u. Bearn, *Journ. of Physiol.* 34; *Proc. Physiol. Soc.* 1906, 36; *The Biochem. Journ.* 2 (1907) 174; Hedin, *Ebenda* 2 (1907) 81, *Zeitschr. f. physiol. Chem.* 50 (1907) 497

^{2a)} Pasteur, *Compt. rend.* 51 (1860) 298

Mandelsäure, Asparaginsäure und das Leucin¹⁾ die r-Form übrig bleibt²⁾).

Grundlegend auf diesem Gebiete sind dann vor allem die Untersuchungen von Emil Fischer geworden.

Ueber die Vergärbarkeit der Zucker³⁾ durch Hefe⁴⁾ möge die folgende Nebeneinanderstellung orientieren:

Vergärbbar	Nicht vergärbbar
d-Glukose	l-Glukose
d-Mannose	l-Mannose
d-Galaktose	l-Galaktose
d-Fruktose	l-Fruktose.

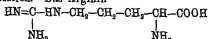
Auch der tierische Organismus vermag nur die natürlichen Aminosäuren weiter zu verarbeiten und läßt bei Verfütterung der Racemform den einen Antipoden intakt⁵⁾.

Enge Beziehungen zwischen der Konfiguration der Substratmoleküle und dem Ferment hat dann Fischer⁶⁾ bei der Spaltung

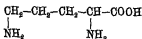
¹⁾ Hefe läßt ebenfalls nach F. Ehrlich, Zeitschr. d. Vereins d. deutschen Zuckerind. 55 (1905) 592, Ber. d. chem. Ges. 37 (1904) 1809, das r-Leucin
 $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH}$



übrig, während das l-Leucin Isoamylalkohol liefert. Ebenso vermag nach O. Warburg, Ber. d. chem. Ges. 38 (1905) 187, der Pankreassaft das racemische Leucin asymmetrisch zu verseifen. Das Arginin



wird in gleicher Weise unter dem Einfluß der Arginase optisch aktiv, da die letztere die l-Form unverändert läßt, während die r-Form zu Ornithin (Diaminovaleriansäure):



und Harnstoff.



hydrolysiert wird. Rießer, Zeitschr. f. physiol. Chem. 49 (1906) 210.

²⁾ Siehe Literatur bei Winther, Ber. d. chem. Ges. 28 (1895) 3000

³⁾ Ueber die Wirkung der Hefe auf Polysaccharide siehe Kalanchar, Zeitschr. f. physiol. Chem. 26 (1898) 89.

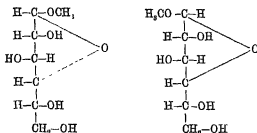
⁴⁾ Emil Fischer, Ebenda 26 (1898) 60.

⁵⁾ Abderhalden, Lehrbuch, loc. cit 1909, S. 589.

⁶⁾ Emil Fischer, Ber. d. chem. Ges. 32 (1899) 8617; Bull. Soc. Chim. Paris [3] 24 (1900) 628.

der durch Esterifikation nach der katalytischen Methode mit salzsäurehaltigem Methylalkohol gewonnenen α - und β -Methylglukoside aufgefunden.

Von diesen beiden, eben als α und β bezeichneten isomeren Methylglukosiden:



wird nur die β -Form durch Emulsin gespalten, während Hefeenzyme umgekehrt das β -Isomere unverändert lassen und den α -Antipoden zu Traubenzucker und Methylalkohol aufspalten. Die Spiegelbilder der beiden genannten α - und β -Methyl- α -Glukoside, nämlich das α -Methyl-l-Glukosid und das β -Methyl-l-Glukosid werden dagegen weder von Emulsin, noch von Hefe angegriffen.

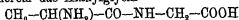
Die Regel von Emil Fischer, wonach die Auswahl, welche die Glukosid spaltenden Fermente unter ihren Substraten treffen, auf einer Beziehung zwischen der Konfiguration des Fermentmoleküls und der Konfiguration des Glukosidmoleküls beruht, hat auch Pottevin¹⁾ bestätigt gefunden.

Ähnliche Verhältnisse beobachteten ferner Emil Fischer²⁾

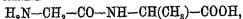
¹⁾ Pottevin, Compt. rend 136 (1903) 169.

²⁾ E. Fischer u. Beigell, Ber. d. chem. Ges. 36 (1903) 2592, 37 (1904) 8103; Fischer u. Abderhalden, Ueber das Verhalten verschiedener Polypeptide gegen Pankreasferment, Sitzungsber. der preuß. Akad. d. Wiss., 1905, 1. Halbjahr (Separat erhältlich); Zetschn. f. physiol. Chem. 46 (1905) 52, 51 (1907) 264; Abderhalden u. Koolker, Ebenda 51 (1907) 294, 54 (1907/08) 363, 55 (1908) 416; Abderhalden u. Yukata Teinchi, Ebenda 47 (1905/06) 466, 49 (1906) 1, 21; Abderhalden u. Schittenhelm, Ebenda 49 (1906) 26; Abderhalden u. Rona, Ebenda 47 (1906) 359, 49 (1906), 81, 53 (1907) 808; Abderhalden u. Deetjen, Ebenda 51 (1907) 334; Abderhalden u. Michaelis, Ebenda 52 (1907) 326, Abderhalden u. Oppler, Ebenda 53 (1907) 294; Abderhalden u. Gigon, Ebenda 53 (1907) 251; Abderhalden u. Guggenheim, Ebenda 54 (1908) 831; Abderhalden u. Lester, Ebenda 55 (1908) 871; Abderhalden u. Lussana, Ebenda 55 (1908) 890; Abderhalden u. Rilliet, Ebenda 55 (1908) 395; Abderhalden u. Manwaring, Ebenda 55 (1908) 377.

und seine Mitarbeiter, vor allem Abderhalden, bei der Spaltung von Polypeptiden. Wie sich die Stereoisomerie dieser Verbindungen in Bezug auf ihre Hydrolysierbarkeit durch Pankreassaft äußert, das zeigt unter anderem das Alanylglycin



und das Glycylalanin



von welchen beiden Verbindungen nur die erstere hydrolysierbar ist, und der nämliche Unterschied in der Spaltbarkeit ist auch den übrigen Repräsentanten, welche dem einen oder dem anderen Typus angehören, eigentümlich ¹⁾.

Abderhalden ²⁾ weist darauf hin, daß bei den Dipeptiden die Hydrolyse begünstigt wird, wenn Alanin als Acyl im Molekül vorhanden ist und ebenso wirken die Oxy Säuren (Tyrosin, Isoserin), wenn sie den Schluß der Kette bilden ³⁾.

Nach Abderhalden könnte auch hier der elektronegative Charakter dieser Verbindungen wesentlich sein.

Auch vermag, was zur Konstitutionsbestimmung der Polypeptide von Wichtigkeit ist, der Pankreassaft nur Verbindungen zwischen den in der Natur vorkommenden optisch aktiven Aminosäuren zu spalten, wie die folgenden Beispiele zeigen:

¹⁾ Hydrolysierbar	Nicht hydrolysierbar
*Alanylglycin	Glycylalanin
*Alanylalanin	Glycylglycin
*Alanylleucin A	Alanylleucin B
*Leucyl-isoserin A	Leucylalanin
Glycyltyrosin	Leucylglycin
Leucyltyrosin	Leucylleucin
*Alanyl-glycylglycin	Aminobutyrylglycin
*Leucyl-glycylglycin	Aminobutyrylaminobuttersäure A
*Glycyl-leucylalanin	Aminobutyrylaminobuttersäure B
*Alanyl-leucylglycin	Aminoisovalerylglycin
Dialanyleistan	Glycylphenylalanin
Tetraglycylglycin	Leucyl-prolin
Triglycylglycinester	Triglycylglycin

Die mit Sternchen versehenen Verbindungen sind racemisch. Bei deren Hydrolyse wird nur eine stereoisomere Form angegriffen. Siehe Fischer u. Abderhalden, *Zeitschr. f. physiol. Chem.* 46 (1905) 52, Abderhalden, *Lehrb. d. physiol. Chem.* 1909, S 626.

¹⁾ Abderhalden, *Lehrbuch*, loc. cit

²⁾ Dagegen sind die Dipeptide schwer spaltbar, in denen α -Aminobuttersäure, α -Aminovaleriansäure und Leucin als Acyl fungieren.

Hydrolysierbar	Nicht hydrolysierbar
d-Alanyl-d-Alanin	d-Alanyl-l-Alanin
d-Alanyl-l-Leucin	l-Alanyl-d-Alanin
l-Leucyl-l-Leucin	l-Alanyl-l-Alanin
l-Leucyl-r-Glutaminsäure	l-Leucyl-r-Leucin
	d-Leucyl-l-Leucin

Endlich ist auch die Zahl der das Polypeptid zusammensetzenden Aminosäuren von Einfluß¹⁾. Die Hydrolysierbarkeit der Polypeptide beginnt erst beim Tetraglycylglycin, während Glycylglycin, Diglycylglycin und Triglycylglycin nicht angegriffen werden.

Gemäß der heutigen Auffassung, daß bei katalytischen und also auch bei fermentativen Prozessen der Katalysator nicht der Erzeuger, sondern nur der Beschleuniger einer Reaktion ist, wird man das ungleiche Verhalten der Fermente gegenüber optischen Antipoden nur in einer Geschwindigkeitsdifferenz zu suchen haben, wobei jedoch meist die Spaltungsgeschwindigkeit der einen Form so gering ist, daß sie in beobachtbarer Zeit nicht wahrgenommen werden kann.

Es sind jedoch auch Fälle bekannt, wo beide Antipoden mit wahrnehmbarer, aber verschiedener Geschwindigkeit angegriffen werden. Das konstatierten Mac Kensie und Harden²⁾ beim Penicillium glaucum, und Dakin³⁾ fand die nämliche Eigentümlichkeit bei der Einwirkung der Lipase auf racemische Säureester⁴⁾. Bei hinreichend langer Einwirkung findet eine vollständige Verseifung der beiden isomeren Ester statt. Durch vorzeitige Unterbrechung gelingt es jedoch vorwiegend, die eine isomere Säure, welche dem rascher verseifbaren Ester angehört, zu fassen. Zwischen dem optisch inaktiven Anfangs- und Endstadium⁵⁾ passiert demnach die Reaktion einen Zustand optischer Aktivität.

Auf völlig analoge Erscheinungen stießen dann auch Bredig und Fajans⁶⁾ bei der Spaltung der optisch aktiven Kamphokarbon-

¹⁾ Es erinnert dies an das Verhalten der Zucker, welche nur dann eine Möglichkeit zu vergären besitzen, wenn die Zahl der im Molekül vorhandenen Kohlenstoffatome ein Multiplum von 3 beträgt.

²⁾ Mac Kensie u. Harden, Proc. Chem. Soc. 19 (1908) 48

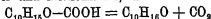
³⁾ Dakin, Journ. of Physiol. 30 (1904) 253, 32 (1905) 199; Proc. Chem. Soc. 19 (1908) 161.

⁴⁾ Die Versuche beziehen sich auf Mandelsäureester.

⁵⁾ Zu Anfang liegt das racemische Gemisch der Ester, zu Ende das racemische Gemisch der Säuren vor.

⁶⁾ Bredig u. Fajans, Ber. d. chem. Ges. 41 (1908) 752.

säuren in Kampfer und Kohlensäure, nach der Gleichung:



im optisch aktiven Lösungsmittel, womit zugleich das letzte Bollwerk jenes alten Argumentes gefallen ist¹⁾, daß die Spezifität der Enzyme eine grundsätzliche Scheidung derselben von den anorganischen Katalysatoren²⁾ bedinge.

Die einzige Eigenschaft, welche die Enzyme vor ihren anorganischen Doppelgängern voraushaben und welche ihnen bei einer Konkurrenz mit den letzteren den Vorrang sichert, ist ihr Vermögen als amphoterer Elektrolyt, je nach den Bedingungen H^+ - oder OH^- -Ionen abzuspalten. Die wichtigsten Hilfstoffe (siehe folgendes Kapitel) für ihre katalytische Tätigkeit tragen also die Fermente beständig bei sich, um sich nach Bedarf bald des einen, bald des anderen Werkzeugs zu bedienen, ohne daß erst, wie bei den imitierten anorganischen Feimentprozessen, durch einen künstlichen Reaktionswechsel des Mediums (Schade, loc. cit.) dem Ferment eine Weiterverarbeitung seiner primären Spaltungsprodukte ermöglicht werden muß. Ware dem diastatischen Ferment z. B. nicht diese wunderbar einfache Anpassungsfähigkeit gegeben, dann würde es zwar die Polysaccharide bis zu den Hexosen abbauen können; da diese aber erst unter dem Einfluß von Hydroxylionen eine Umlagerung erleiden, die ihre weitere Spaltung ermöglicht, so würde ein Enzym nicht imstande sein, den molekularen Widerstand zu überwinden.

Unter den im Organismus herrschenden Bedingungen finden die Enzyme außerdem beständig sowohl Hydroxyl- als Wasserstoffionen vor, da die Hydrolyse der Karbonate und sauren Phosphate für die Lieferung dieser wichtigsten Aktivatoren aufkommt. Geht das Reservoir der einen oder anderen Art infolge pathologischer Veränderungen verloren, indem entweder die Alkalikarbonate oder die primären Phosphate verschwinden, so bedeutet dies für den Organismus einen

¹⁾ Oppenheimer, Die Fermente und ihre Wirkungen, 1903, S. 59 ff; siehe auch Hueppe, Pflügers Archiv 95 (1903) 447; den Abschnitt über Fermente in Abderhaldens Lehrbuch, 1909, loc. cit., sowie Kastle und Loewenhardt (loc. cit.) u. a. Nach Emil Fischer (loc. cit.) zeigt diese Spezifität der Enzyme, „daß die einfache Erklärung der katalytischen Prozesse im Sinne Bredigs doch nicht völlig ausreicht, um alle Besonderheiten der Fermentwirkung zu erklären, sondern daß in der Wirkung der Fermente noch eine zweite Eigentümlichkeit verborgen liegen muß, die spezifische Einwirkung, die Beschränkung auf ganz bestimmte Gruppen von spaltbaren Stoffen bedingt . . .“ Demgegenüber siehe die Arbeiten von Bredig und seinen Schülern (loc. cit. S. 513, 516); Mouton, Ann. Inst. Pasteur 14 (1906) 571, Neilson, Amer. Journ. Physiol. 15 (1906) 148; Wochenschr. f. Biologie 15 (1898) 412, 23 (1906) 303.

²⁾ Siehe ferner Euler, Zeitschr. f. physiol. Chem. 52 (1907) 146. Erinnert sei bei diesem Anlaß auch an ein an diese Spezifität gemahnendes Verhalten, das Cavalier, Compt. rend. 127 (1898) 114, bei der Verseifung der Phosphorsäureester gefunden hat. Die neutralen Ester erwiesen sich durch Basen schneller verseifbar als durch Wasser, während die sauren Ester durch Wasser weit mehr verseift werden als ihre Salze durch Basen.

Ausfall lebenswichtiger Enzymreaktionen, der das Ende herbeiführt. Auch eine Verminderung dieser Stoffe kann unter gleichen Bedingungen zu einer Herabsetzung der Hydroxyl- oder Wasserstoffionen und damit zu einer Funktionsverminderung der Fermente führen. Die letzteren stoßen dann auf ihrer Bahn bis zu einem gewissen Grade auf dieselben Widerstände wie die anorganischen Katalysatoren. So vermag z. B. eine Verminderung des freien Hydroxylionen im Organismus die Umlagerungsgeschwindigkeit der Dextrose in die reaktionsfähigere Fruktose herabzusetzen, wodurch der normale Zuckerabbau mehr oder weniger verzögert wird. Es kann dann die als Diabetes bekannte Stoffwechselstörung auftreten. Für diese Ansicht (siehe Schade, Die Bedeutung der Katalyse für die Medizin, S. 108) spricht vor allem, daß der diabetische Organismus Fruktose, ebenso wie auch die Oxydationsprodukte des Traubenzuckers zu verarbeiten vermag [Baumgarten, Zeitschr. f. experim. Pathol. u. Therap. 2 (1905) 53]. Immerhin ist anzunehmen, daß bei einer nicht allzu großen Verringerung der Karbonate oder Phosphate für Kompensationsvorrichtungen gesorgt ist, als deren wichtigste wohl die Fähigkeit des Fermentes anzusehen ist, das Hydroxyl- oder Wasserstoffion, dessen es zu seiner Aktivierung bedarf, intermediär an sich zu binden, wodurch die basischen und sauren Salze bis zu ihrem völligen Aufblauh zur Abdissoziation neuer Hydroxyl- und Wasserstoffionen veranlaßt werden. (Eine solche Verbindungsfähigkeit zwischen Katalysator und Aktivator [vgl. das folgende Kapitel] erklärt auch genügend, warum schon die geringe Menge von OH- und H-Ionen, welche nebeneinander unverbunden zu existieren vermögen, zur Aktivierung fermentativer Prozesse im Organismus ausreichend ist, da eben das betreffende Ferment so viel der einen oder anderen Ionenart an sich konzentriert, als es zu seiner optimalen Wirkung bedarf. Hat es die in einem Moment vorhandenen freien Ionen gebunden, so stehen ihm einen Moment später wieder ebensovielen durch fortgesetzte Hydrolyse nachgelieferte zur Verfügung.)

Von dem Gesichtspunkt geleitet, daß die maximale Basen- und Säurekapazität des Serums ein Maß an die Hand gibt, ob und wie weit der Organismus imstande ist, seine Fermentprozesse über Wasser zu halten, habe ich an der Berner medizinischen Klinik die titrimetrische Alkaleszenz und Azidität des Serums, sowie die Leitfähigkeit desselben bestimmt und die größten Schwankungen gefunden, sowohl zwischen den verschiedenen Krankheiten, wie zwischen den verschiedenen Stadien der nämlichen Krankheit beim gleichen Patienten¹⁾. Bei Typhus z. B. trat mit der Rekonvaleszenz sukzessive in allen Fällen eine Regeneration der während der Krankheit und entsprechend ihrer Schwere stark reduzierten Alkaleszenz und Azidität, sowie der Leitfähigkeit zu dem ursprünglichen Werte ein. Für Sera, welche keine Azidität mehr aufwiesen, ließ sich konstatieren, daß sie Patienten angehörten, welche kurze Zeit darauf starben.

Für Typhus z. B. sind die erhaltenen Werte so charakteristisch, daß sie zur Erkennung des Typhus und der Dauer der Erkrankung nützlich sein können. Ich fand z. B. bei einem Serum, welches die Vidalsche Reaktion nicht gab, das typische Aziditäts-, Alkaleszenz- und Leitfähigkeitsbild der zweiten Typhuswoche, und nachträglich wurde dieser Fall als Typhus identifiziert. Ebenso charakteristisch ist auch unter anderem das Bild schwerer, mit Acetose einhergehender Nephritiden, welche bei hoher, durch den gesteigerten Kochsalzgehalt bedingter

¹⁾ Woker, Bisher nicht veröffentlichte Mitteilung

Leitfähigkeit und entsprechender Erniedrigung des Gefrierpunktes eine enorme Verminderung der Alkaleszenz und Azidität erfahren¹⁾.

Schon Emil Fischer²⁾, Caldwell³⁾ und Walden⁴⁾ hatten versucht, ob nicht jene subtile stereochemische Spezifität erhalten bleiben könnte, wenn bei der Einwirkung auf ein asymmetrisches Substrat das Enzym durch einen einfachen asymmetrischen Katalysator ersetzt würde⁵⁾.

Es konnte aber weder Emil Fischer bei der Inversion des Rohrzuckers durch r- und l-Kampfersäure eine Geschwindigkeitsdifferenz für die Einwirkung dieser beiden Antipoden feststellen⁶⁾, noch war der Versuch von Walden, inaktive Ester im optisch aktiven Medium zu verseifen, von Erfolg begleitet. Auch Bredig⁷⁾ gelang es anfangs nicht, für die Abspaltung der Kohlensäure aus r- oder l-Kampferkarbonsäure eine Geschwindigkeitsdifferenz nachzuweisen, wenn sich diese Reaktion in l- und r-Limonen als Lösungsmittel vollzog.

Von dem Gedanken geleitet, daß der Einwirkung des Katalysators auf das Substrat gleichsam eine Verankerung des ersteren an sein Spaltungsobjekt vorausgehen müsse⁸⁾, ging Bredig gemeinsam mit Fajans auf dem eingeschlagenen Wege systematisch zu Werke.

¹⁾ Von Interesse ist es, diese Resultate mit den Aschebestimmungen von v. Morawewski, Virchows Archiv 139 (1894) 145, 146, sowie Dennstedt u. Rumpf, Jahrbuch der Hamburger Staatskrankenanstalten 3 (1902); Rumpf, Münchener med. Wochenschr. 52 (1905) Nr. 9, zu vergleichen, welche ebenfalls bei verschiedenen pathologischen Verhältnissen große Schwankungen aufweisen.

²⁾ Emil Fischer, Zeitschr. f. physiol. Chem. 26 (1898) 83.

³⁾ Caldwell, Proc. Royal Soc. 74 (1904) 184.

⁴⁾ Walden, Ber. d. chem. Ges. 32 (1899) 1846; siehe auch Ebenda 38 (1905) 395.

⁵⁾ Vgl. auch Tolloczko, Zeitschr. f. physik. Chem. 20 (1896) 412; Goldschmidt u. Cooper, Ebenda 26 (1898) 714; Amer. Chem. Journ. 23 (1900) 255; Boyd, Dissert., Heidelberg 1896.

⁶⁾ Da die Wasserstoffionen das wirksame Agens bei der Rohrzuckerinversion sind, so kann, wie Emil Fischer betont, dieser Versuch nicht als Gegenbeweis für das Vorhandensein einer stereochemischen Spezifität betrachtet werden.

⁷⁾ Bredig, Zeitschr. f. Biochem. 6 (1907) 283, Bredig u. Balcom, Ber. d. chem. Ges. 41 (1908) 740; Balcom, Dissert., Heidelberg 1905.

⁸⁾ Siehe über die Annahme einer Bindung zwischen Substrat und Katalysator (Ferment) die Arbeiten von Henri: Lois générales de l'action des diastases, Paris 1903, siehe auch Henri, Compt. rend. 133 (1901) 891, 135 (1902) 916, 142 (1906) 97; Henri u. Lalou, Ebenda 136 (1903) 1693, Zeitschr. f. physik. Chem., Ref. 50 (1905) 495; Henri u. Languier des Banceis, Compt. rend. 136 (1908) 1088, 1581; Compt. rend. des Séances de la Soc. de Biol. 55 (1908) 864; 53 (1901) S. A. 88; Henri, Zeitschr. f. physik. Chem. 39 (1902) 194, 51 (1905) 19;

In ihrer Anschauung bestärkt durch die Beobachtung, daß sich bei den mit Balcom¹⁾ ausgeführten Versuchen über die Abspaltung der Kohlensäure aus der Kampthokarbonsäure gerade die größte Geschwindigkeit bei Verwendung des basischen Anilins als Lösungsmittel herausgestellt hatte, ersetzten diese Forscher nun das indifferentes Limonen durch eine optisch aktive Base.

Ihre Erwartung, daß die stärkeren Affinitäten zwischen dem basischen Katalysator und dem sauren Substrat diesmal eine stereochemische Spezifität erkennen lassen würden, bestätigte sich auch. Denn die *r*-Kampthokarbonsäure zersetzte sich, in Nikotin gelöst, um ca 12% schneller als die *l*-Säure. Eine Differenz von 17% resultierte sogar, wenn das Nikotin nur als Katalysator und nicht zugleich als Lösungsmittel fungierte, falls das letztere durch Acetophenon repräsentiert wurde.

Fischer, Faraday lecture (loc. cit.); Abderhalden, Lehrbuch (loc. cit.); Oppenheimer, Fermente (loc. cit.); Euler, Zeitschr. f. physiol. Chem. 52 (1907) 146; Spiro-Aschers Ergebnisse d. Physiol. 6 (1907) 187; vgl. ferner Derselbe, Chem.-Ztg. 29 (1905) Bsp. 106; Euler u. Chelplin, Ebenda 29 (1905) 534; Bredig, Anorganische Fermente, Leipzig 1901, S. 94; Bredig u. Stern, Zeitschr. f. physik. Chem. 50 (1905) 518; Bredig u. Fränkel, Zeitschr. f. Elektrochem. 11 (1905) 525; Abel, Monatsh. f. Chem. 28 (1907) 1187; Goldschmidt, Zeitschrift f. Elektrochem. 8 (1902) 886; Brode, Zeitschr. f. physik. Chem. 37 (1901) 257, 49 (1904) 208; Spitalsky, Zeitschr. f. anorg. Chem. 56 (1907) 73; Stieglitz, Amer. Chem. Journ. 39 (1908) 29, dessen Theorie siehe im Kapitel. Die Theorien der Katalyse, S. 115, 116; Acree u. Johnson, Amer. Chem. Journ. 38 (1907) 258, 39 (1908) 145; siehe daselbst sowie bei Bredig, Biochem. Zeitschr. 6 (1907) 288, die weitere Literatur. Außerdem möge erwähnt sein, daß Armstrong und Caldwell, Proc. Royal Soc. 74 (1904) 188, 195, durch eine ungleich starke Bindung zwischen der Maltase und ihrem Substrat die raschere Spaltung der Maltose gegenüber derjenigen des α -Methylglukosids erklären. Auch Pottevin, Compl. rend. 186 (1908) 767, nimmt bei der Einwirkung der Lipase auf Fette eine intermediäre Bindung an. Nach Bayliss, The nature of Enzyme action, New York 1908, liegt bei der Spaltung vorausgehenden Enzymsubstratbindung eine kolloidale Adsorptionsbindung vor. Was die anorganischen Katalysatoren betrifft, so bildet sich nach Péchard bei der Wasserstoffperoxydzersehung durch Molybdän- und Wolframsäure eine Verbindung zwischen dem Katalysator und dem Wasserstoffperoxyd. Dieselbe ist nach Brode (loc. cit.) eine Persäure. Eine ebensolche entsteht aus Vanadinsäure und Uransalzen. Auch wenn Wasserstoffperoxyd als Oxydations- oder Reduktionsmittel fungiert, nehmen Kastle und Loevenhart, Amer. Chem. Journ. 29 (1908) 568, an, daß sich das Wasserstoffperoxyd mit dem flüchtigen Körper zu einem lockeren Oxydationsprodukt vereinigt, das einen leichteren Zerfall erleidet als Wasserstoffperoxyd selbst.

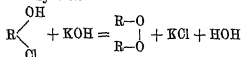
¹⁾ Balcom, loc. cit.

Wie sich bei diesen Versuchen die Affinität zwischen verschiedenen Molekülen, den Molekülen des Katalysators und des Substrates, geltend macht, so kann es sich anderseits auch um die Anziehung zwischen ungleichartigen Bestandteilen des nämlichen Substratmoleküles handeln.

Ein Einfluß der stereochemischen Konstitution äußert sich dann in der Weise, daß mit der räumlichen Entfernung der fraglichen Gruppe die Anziehung derselben abnimmt.

Dies hat zur Folge, daß bei Einwirkung von Agenzien, welche die Bindung jener Gruppen lockern und letzteren dadurch gestatten, ihrer natürlichen Anziehung zu entsprechen, die Abspaltung des so gebildeten Tochtermoleküls um so langsamer erfolgt, je weiter die Komponenten desselben in der Stammsubstanz voneinander entfernt sind.

Evans¹⁾, welcher diese Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der stereochemischen Struktur bei der Abspaltung der Salzsäure aus den Chlorhydrinen



feststellte, hat daher den Geschwindigkeitskoeffizienten der Abspaltungsreaktion zur Konstitutionsbestimmung derartiger Verbindungen herangezogen.

Auch bei den von Hantzsch²⁾ studierten Wasserabspaltungen aus den Oximen ist die räumliche Entfernung von OH und H von Bedeutung. Dieselben verbinden sich und treten als Wasser aus, besonders dann, wenn durch den Wasseraustritt ein fünfgliedriger Ring geschlossen wird. Denn im Sinne der v. Baeyerschen Spannungstheorie schließt sich ja bekanntlich ein solcher Ring fast von selbst.

Stehen jedoch H und OH einander nicht so nahe, so sind ihre Affinitäten in der Regel nicht stark genug, die intramolekularen Widerstände zu überwinden. Die Anziehungskräfte zwischen den Komponenten des Wassers führen dann nur zu der unter den gegebenen Verhältnissen möglichen maximalen Annäherung, wobei das Molekül, in dem solche Anziehungskräfte wirksam sind, eine Deformierung erfährt.

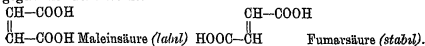
Die von Hantzsch (loc. cit.) angeführten Beispiele erwecken denn auch den Eindruck, daß unter den stereoisomeren Oximen jene

¹⁾ Evans, Zeitschr. f. physik. Chem. 7 (1891) 387

²⁾ Hantzsch u. Molati, Zeitschr. f. physik. Chem. 11 (1898) 787; Hantzsch, Ber. d. chem. Ges. 25 (1892) 2164

Formen die stabilsten sind, welche H und OH in größtmöglicher Annäherung enthalten ¹⁾).

Umgekehrt muß man erwarten, daß gleichartige Gruppen, die sich also abstoßen, nur dann einen stabilen Zustand des Moleküls garantieren, wenn sie sich, so weit als es angängig ist, voneinander entfernt haben. Daher ist auch bei den ungesättigten Dikarbonsäuren die „*Trans*“-Verbindung die stabile, die „*Cis*“-Verbindung dagegen die labile Form:



Zusammenfassung.

In wenigen Zeilen ausgedrückt ergibt dies Kapitel eine Skizze der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit sowohl von der chemischen Natur des Katalysators und des Mediums wie von der konstitutiven Eigenart der Reagenzien. Am feinsten finden sich diese konstitutiven Einflüsse ausgeprägt in der gegenseitigen Anpassung zwischen Katalysator und Substrat, wie sie uns in der stereochemischen Spezifität vieler Fermentwirkungen entgegentritt.

VIII. Die katalytischen Wechselwirkungen.

Wir haben uns bisher vornehmlich mit Beschleunigungen und Verzögerungen beschäftigt, welche durch die Gegenwart eines einzigen Katalysators bedingt werden.

Es bleibt uns nun noch übrig, die Geschwindigkeitsveränderungen chemischer Reaktionen ins Auge zu fassen, welche die gleichzeitige Anwesenheit mehrerer positiver oder negativer Katalysatoren hervorbringt.

Nach dem Prinzip von der Unabhängigkeit des Verlaufes jedes individuellen Vorgangs von allen anderen ²⁾) (Koexistenzprinzip),

¹⁾ Oxime der Phenylglyoxalsäure. stabile Form des freien Oxims:



labile Form des freien Oxims (stabile der Salze)



²⁾ Ostwald, Lehrb. d. allgem. Chem., Leipzig 1896—1902, S. 8, 244 [2] 2, 244; vgl. das Kapitel: Den katalytischen verwandte Erscheinungen, S 307.

sollte man erwarten, daß jeder Katalysator seinen Einfluß auf die Reaktion in solcher Weise äußern würde, als ob der andere nicht zugegen wäre. Die Gesamtbeschleunigung der Reaktion würde sich dann additiv aus den positiven oder negativen Wirkungen der beiden Katalysatoren zusammensetzen, wie dies Brode¹⁾ bei der Reaktion zwischen Jodwasserstoff und Wasserstoffperoxyd für die gleichzeitige Anwesenheit von Eisensalz und Molybdänsäure, von Molybdänsäure und Kupfersulfat, sowie von Molybdänsäure und Wolframsäure gefunden hat.

Auch bei der Chlorierung des Benzols fand Slator²⁾ bei Verwendung eines Gemisches von Kupfersulfat und Jodchlorid eine Geschwindigkeitskonstante, welche nur um 15% den Summationswert der Einzelgeschwindigkeiten überstieg; und ein ebenfalls additives Verhalten konstatierte Walton³⁾ bei der Wasserstoffperoxydzersetzung in Gegenwart von Jodkalium und Chlorkalium.

Diese Addition der Wirkungen entspricht jedoch in den seltensten Fällen den tatsächlichen Verhältnissen.

Vielmehr haben sich fast immer weit kompliziertere Beziehungen ergeben, welche aus der Wechselwirkung der verschiedenen Katalysatoren unter sich oder mit dem Substrate resultieren. Die Katalysatoren vermögen sich untereinander zu aktivieren, — entweder direkt, indem der eine Katalysator die katalytischen Eigenschaften des anderen steigert, oder indirekt, indem der eine Fremdstoff die Reagenzien in der Weise verändert, daß sie dem Einfluß des anderen Katalysators besser zugänglich werden⁴⁾. Die aktivierende Fähigkeit einer Substanz erfolgt aber unabhängig von der größeren oder geringeren katalytischen Wirksamkeit gegenüber dem Substrat.

Die Fähigkeit der Aktivierung kann bei kräftigen Katalysatoren fehlen, während anderseits Substanzen, welche für sich allein die Geschwindigkeit einer Reaktion nur wenig oder gar nicht verändern, die Eigentümlichkeit besitzen, die katalytische Aktivität gleichzeitig anwesender Fremdstoffe enorm zu steigern. Diesen Spezialfall könnte man bezeichnen als:

¹⁾ Brode, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 37 (1901) 257.

²⁾ Slator, *Ebenda* 45 (1903) 518.

³⁾ Walton, *Ebenda* 47 (1904) 185.

⁴⁾ Der direkte oder indirekte Einfluß kann auch ein negativer sein, wodurch statt einer Aktivierung eine Paralyse zustande kommt.

Aktivierung eines Katalysators durch einen nicht oder wenig katalysierenden Fremdstoff.

Nach Brode (loc. cit.) vermag Kupfersulfat die Reaktion zwischen Wasserstoffperoxyd und Jodwasserstoff kaum wahrnehmbar zu beschleunigen. Nichtsdestoweniger ist es umstande, bei Zusatz von Eisensalz dessen katalytische Aktivität so beträchtlich zu erhöhen, daß selbst in stark saurer Lösung¹⁾, welche den Einfluß des Eisensalzes allein nicht mehr zutage treten läßt, eine beträchtliche Wirkung stattfindet.

Es ist das Verdienst von M. Traube²⁾, dieses Verhalten der Kupfersalze³⁾ für die analytische Chemie nutzbar gemacht zu haben, indem er zeigte, daß die Empfindlichkeit des Nachweises von Wasserstoffperoxyd durch Jodkalium oder Jodzinkstärke und Eisensulfat in Gegenwart von Kupfersulfat keine Verminderung in stark saurer Lösung erfährt⁴⁾.

Das Kupfersalz wirkt noch in einer Verdünnung von 1 Mol. auf 100 000 l. Variiert man die Kupferkonzentration, während die Eisen-

¹⁾ An und für sich wird die Reaktion zwischen Jodwasserstoff und Wasserstoffperoxyd $\cdot \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{HI} = 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{J}$ durch Säuren (HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , HJ , $(\text{COOH})_2$, $\text{CH}_3\text{-COOH}$, $\text{CH}_3\text{Cl-COOH}$, H_3PO_4) beschleunigt [Magnanini, Gaz. chim. ital 21 (1891) 476], und zwar im allgemeinen entsprechend ihren Affinitätskonstanten, ohne daß jedoch eine genaue Proportionalität vorhanden ist, da die Beschleunigung erst rascher, dann langsamer zunimmt als die Wasserstoffionen, die nach Noyes und Scott, Zeitschr. f. physik. Chem. 18 (1893) 118, eine rein katalytische Wirkung ausüben. $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{J}' = \text{H}_2\text{O} + \text{OJ}'$ und $\text{OJ}' + \text{HH}' + \text{J}' = \text{H}_2\text{O} + \text{J}_2$, vgl. auch die Ansichten von Brode, der nebst den angeführten die folgende Stufe $\text{OJ}' + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{J}' + \text{O}_2$ annimmt, von Abel, Zeitschr. f. Elektrochem. 14 (1908) 598, Wolf u. Stoecklin, Compt. rend 146 (1908) 1415, siehe feiner Birckenbach, Die chemische Analyse, Band VII. Ist nun Eisensulfat zugegen, so wird nach Brode dessen Wirkung durch die Säure geschwächt, und diese Verminderung kann die Beschleunigung, welche die Wasserstoffionen als solche ausüben (siehe im folgenden), überwiegen

²⁾ Traube, Ber. d. chem. Ges. 17 (1884) 1062, 1064

³⁾ Dagegen ist die Traubesche Erklärung für die aktivierende Wirkung der Kupfersalze, wonach die letztere mit einer Zersetzung und nachfolgenden Zurückoxydation von Kupferjodid zusammenhängen würde, von Brode widerlegt worden, wie auch die Ansicht von Noyes (loc. cit.), daß nicht die Reaktion selbst, sondern die einzelnen Reagenzien durch die Katalysatoren beeinflusst werden, denn wäre dies der Fall, so mußte man eine multiplikative Beziehung erhalten, welche bei weitem nicht die experimentell gefundenen Werte erreicht.

⁴⁾ Die Beeinflussung der Empfindlichkeit dieses Nachweises von Wasserstoffperoxyd durch Säuren fand schon Schönbein, welcher dabei vorschlägt, die Lösung vorher zu neutralisieren [Journ. f. prakt. Chem. 79 (1859) 66, 98 (1866) 65, Zeitschr. f. anal. Chem. 1 (1862) 9].

konzentration konstant bleibt, so hat der erste Zusatz nach Brode eine starke Beschleunigung zur Folge. Bei weiterem Zusatz wird die Beschleunigung um so geringer, je größer die Kupferkonzentration in der Lösung ist, während umgekehrt bei Veränderung der Eisensalzkonzentration die Beschleunigung durch den Eisenzusatz um so größer gefunden wird, je mehr Eisensalz in der Lösung schon vorhanden ist¹⁾.

Aktivierend wirken auch das Hydroxylion, sowie Salze, die keine Reduktion zum Metall erleiden bei der Anlagerung oder Abspaltung von Wasserstoff in organischen Verbindungen unter dem katalytischen Einfluß von Metallen²⁾.

Als bloßer Aktivator für die eigentlichen Katalysatoren, die Schwermetallsalze und Oxyde fungiert das Hydroxylion ferner nach Tammann³⁾ bei der Katalyse des Wasserstoffperoxyds, da sich die Geschwindigkeit der Wasserstoffperoxydzersetzung als unabhängig erwiesen hat von der Menge und Natur der zugesetzten starken Basen⁴⁾: Kalilauge, Natronlauge, Tetramethylammoniumhydroxyd.

Es spricht für diese Ansicht auch, daß ebenso wie bei dem vorigen Beispiel eine Spur Eisenoxyd oder Eisensalz⁵⁾ eine enorme Beschleunigung hervorruft⁶⁾, und daß bei sukzessiver Vermehrung der Basenkonzentration wie bei den Versuchen von Bredig und Jacobson⁷⁾ und wie im vorigen Fall für das Kupfer ein Maximum der beschleunigenden Wirkung erhalten wird.

Bredig und Müller v. Berneck⁸⁾ haben den Einfluß der Reaktion des Mediums auf die Wasserstoffperoxydkatalyse durch Metallsalze einem vergleichenden Studium unterworfen und dabei gefunden,

¹⁾ Die Kurve, welche sich für Eisen allein ergeben hat, ist derjenigen sehr ähnlich, welche Brode bei den Versuchen mit Eisen und Kupfer auffand.

²⁾ So wird z. B. die Ueberführung von Borneol und Isoborneol in Kampfer nur dann durch Nickelnitratlösung bewerkstelligt, wenn 0,14% Natronlauge oder 0,5–1% Natriumsalpeter, Natriumsulfat oder Chlorbarium zugegen sind [D.R.P. Nr. 219043 vom 19. April 1908, und Zusatzpatent Nr. 219044 vom 18. Juli 1908; zitiert nach Chem.-Ztg., Rep. 34 (1910) 171, siehe auch A. Zimmermann, Engl. Patent Nr. 7315 vom 26. März 1909; Chem.-Ztg., Rep. 34 (1910) 276].

³⁾ Tammann, Zeitschr. f. physik. Chem. 4 (1889) 441.

⁴⁾ Vgl. auch Schöne, Ann. Chem. 193 (1878) 292.

⁵⁾ Das Eisenoxyd usw. kann, wie Manganoxyd, aus dem Glas der Gefäßwandungen stammen und die schon von Thénard beobachtete Zersetzung des Wasserstoffperoxyds in alkalischer Lösung bedingen.

⁶⁾ Basenlösungen, welche beim Stehen ihren Eisengehalt abgesetzt haben, katalysieren 100mal langsamer als solche, die noch Eisenspuren enthalten.

⁷⁾ Siehe im folgenden

⁸⁾ Bredig u. Müller v. Berneck, Zeitschr. f. physik. Chem. 31 (1899) 278.

daß in alkalischer Lösung die Wirksamkeit der Sulfate abnimmt in der Reihe: Mn, Co, Cu und Fe.

Umgekehrt besaß in saurer Lösung das Eisen die kräftigste Wirkung. Ihm folgten Co, Cu, Mn und Ni. Aber auch für die Eisensulfatkatalyse erwies sich nur schwache Säure als günstig. Eine größere Konzentration an Wasserstoffionen in der Lösung hemmt dagegen stark, wie die nebenstehende Tabelle erkennen läßt:

Stuemenge der Lösung	Zersetzung in		
	30 Minuten %	90 Minuten %	180 Minuten %
0,002 normale H_2SO_4	74,8	98,0	—
0,05 normale H_2SO_4	9,0	—	46,5

Von den kolloidalen Lösungen des Silbers, Golds, Palladiums, Iridiums und Platins vermögen nur die beiden letzteren auch in saurer Lösung das Wasserstoffperoxyd heftig zu zersetzen, während besonders das Silber unter diesen Bedingungen seine Wirksamkeit einbüßt¹⁾.

Dagegen erfahren die erwähnten kolloidalen Metallösungen alle eine Steigerung ihrer katalytischen Wirksamkeit in schwach alkalischer Lösung, während stärkere Alkalikonzentrationen die Wirksamkeit vermindern, wie dies auch für die fermentativen Wasserstoffperoxydzersetzer von Jacobson²⁾, Loew³⁾, Euler⁴⁾, Senter⁵⁾ u. a. beobachtet worden ist.

Senter findet Beschleunigung durch Natriumlauge zwischen den Konzentrationen $\frac{1}{1000}$ — $\frac{1}{10000}$ Grammolekülen pro Liter, während Bredig und Müller von Berneck für das Optimum beim kolloidalen Platin weit höhere Hydroxylkonzentrationen erhalten haben, wie aus folgender Tabelle hervorgeht⁶⁾:

Natriummengo	$\frac{1}{\infty}$	$\frac{1}{612}$	$\frac{1}{320}$	$\frac{1}{128}$	$\frac{1}{64}$	$\frac{1}{32}$	$\frac{1}{16}$	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	1-n
Zeit in Minuten für 50 % Umsetzung .	255	34	28	24	25	22	34	34	70	162	520

¹⁾ Bredig, Zetsch. f. angew. Chem. 11 (1898) 953, war daher früher der Ansicht, daß die Pseudolösungen des Silbers das Wasserstoffperoxyd nicht katalysieren.

²⁾ Jacobson, Zeitschr. f. physiol. Chem. 16 (1892) 350; Dissert., Berlin 1891.

³⁾ Loew, U. S. A. Department of Agriculture, Report 68 (1901).

⁴⁾ Euler, Arch. f. Chem. Min. u. Geol. 1 (1904) 829.

⁵⁾ Senter, Zeitsch. f. physik. Chem. 51 (1905) 678.

⁶⁾ S. 801 der Arbeit von Bredig und Müller v. Berneck (loc. cit.)

Demgegenüber fand Jacobson für die Wasserstoffperoxyd-katalyse durch Emulsinfeiment¹⁾:

Kalmenge	$\frac{1}{\infty}$	$\frac{1}{100}$	$\frac{1}{70}$	$\frac{1}{40}$	$\frac{1}{30}$	$\frac{1}{20}$
Zeit in Minuten für 170 ccm Sauerstoffentwicklung	80	3	6	15	20	viel größer als 80

Die aktivierende Wirkung der Hydroxyhonen wie die paralyisierende der Wasserstoffionen kann verschiedene Ursachen haben. Es kann der Quellungszustand²⁾ des kolloidalen anorganischen oder organischen Fermentes³⁾ durch diese Ionen verändert werden, indem das Hydroxyl⁴⁾ im Sinne einer Oberflächenvergrößerung, das Wasserstoffion im Sinne einer Oberflächenverminderung einwirkt. Daß solche Oberflächenveränderungen mit Aktivitätsschwankungen des Katalysators einhergehen können, ist durchaus plausibel⁵⁾.

Eine solche direkte Aktivierung oder Paralisierung könnte ferner auch durch Begünstigung oder Hemmung der Bildung aktiver Peroxyde zustande kommen.

In Betracht fällt außerdem, daß die Saure oder das Alkali auf die Stabilität des Wasserstoffperoxyds einen Einfluß auszuüben vermag⁶⁾, wodurch dieses widerstandsfähiger oder empfindlicher für die Wirkung der katalysierenden Agenzien wird. Weiter ist möglicherweise zu berücksichtigen, daß in saurer und alkalischer Lösung der aktivierende Einfluß verschieden sein könnte⁷⁾, welchen das Wasserstoff-

¹⁾ Zitiert nach Bredig (loc. cit. S. 802).

²⁾ Auch Oppenheimer, Fermente S. 102, zieht den Quellungszustand der Eiweißlösungen in ähnlichen Fällen heran.

³⁾ Bei Enzymen kann auch die Beeinflussung des amphoteren Charakters dieser Substanzen durch die Hydroxyl- und Wasserstoffionen eine Rolle spielen. Erstere drängen die Dissoziation als Base, letztere die Dissoziation als Säure zurück: H-Alb-OH, so daß sich in alkalischer Lösung das Enzym als negativ geladenes Kolloid. HO-Alb', in saurer Lösung als positiver Komplex: H-Alb' verhält.

⁴⁾ Freundlich, Kapillarchemie, 1909, S. 884, betont die ausgesprochen suspendierende Wirkung des Hydroxyls, welches *Submikronen* in *Amikronen* verteilt (Ebenda S. 880).

⁵⁾ Bredig u. Müller v. Berneck (loc. cit. S. 803).

⁶⁾ Bredig, Eders Jahrbuch der Photographie (1895) 19, 1h1e, Zeitschr. f. physik. Chem. 22 (1897) 119, Ostwald, Grundriß, 8. Aufl., S. 439 ff., 462.

⁷⁾ Auf Diastase, Malzextrakt, Pankreasdiastase und Ptyalin wirkt dagegen Wasserstoffperoxyd schädigend.

peroxyd seinerseits nach Gessard¹⁾ und Vandavelde²⁾ auf gewisse Fermentwirkungen ausübt³⁾, so auf jene der Tyrosinase, der proteolytischen Enzyme der Milch, des Labfermentes, des Pepsins, des Trypsins⁴⁾, und ferner nach Schaer⁵⁾ auf Oxydationswirkungen der Ferrisalze, der Chromsäure, der Permanganate, der Nitrate, Chlorate und Peroxyde.

Daß die Wirkung des Alkalis auf die Wasserstoffperoxydkatalyse durch anorganische und organische Fermente lediglich in einer Verminderung der Stabilität des Wasserstoffperoxyds zu suchen sei, dagegen spricht, daß Walton⁶⁾ für die Katalyse durch Jodionen eine Verzögerung nachweisen konnte, die mit steigendem Alkaligehalt zunahm. Auch legt der Umstand, daß die Blutkatalase in einer physiologischen Kochsalzlösung eine künftige Wasserstoffperoxydzersetzung bewirkt als in Wasser⁷⁾, obschon das Kochsalz zu den Schutzstoffen des Wasserstoffperoxyds gehört, die Ansicht nahe, daß es sich bei den Aktivierungen der Wasserstoffperoxydkatalyse im wesentlichen nicht um eine Beeinflussung der Stabilität des Substrates, sondern eher um eine direkte Aktivierung des Katalysators handelt.

Wie die Hydroxylionen, so vermögen auch andere Substanzen die Wasserstoffperoxydkatalyse durch kolloidale Metalle zu begünstigen. Für das kolloidale Gold hat z. B. Bredig⁸⁾ gefunden und Henri und Stodel haben es bestätigt, daß seine Wirksamkeit gegenüber Wasserstoffperoxyd durch Spuren von Sublimat verstärkt wird.

Es ist dies eine im Zusammenhang mit der aktivierenden Wirkung des Sublimats bei Fermentreaktionen besonders bemerkenswerte Tatsache. Von solchen Wirkungen des Sublimates, bei welchen diesem

¹⁾ Gessard, Compt. rend. Soc. Biol. 55 (1903) 237.

²⁾ Vandavelde, Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 5 (1904) 558.

³⁾ Wie eine solche Aktivierung durch Wasserstoffperoxyd zu erklären ist, kann noch nicht entschieden werden. Man könnte wenigstens für oxydative und Wasserstoffperoxyd katalysierende Fermente an die Bildung reaktionsfähiger Peroxyde denken. (Vgl. auch die Annahme von H₂O₂-Verbindungen mit der sich umsetzenden Substanz, siehe Kastle und Loewenhardt [loc. cit. voriges Kapitel].)

⁴⁾ Beim Trypsin (siehe im folgenden) tritt die Begünstigung nur ein bei Zusatz von Natriumkarbonat.

⁵⁾ Schaer, Ann. Chem. 323 (1902) 82. Ueber die analogen Aktivierungen durch schweflige Säure siehe Derselbe, Ebenda und Schönbein, Sitzungsber. d. Basler naturf. Ges., 27. Okt. 1852, 29. Okt. u. 12. Nov. 1856, Verhandl. d. naturf. Ges. Basel (1856) 480, 3 (1862) 401; Journ. f. prakt. Chem. 89 (1863) 1.

⁶⁾ Walton, Zeitschr. f. physik. Chem. 47 (1904) 185.

⁷⁾ Deutsche med. Wochenschr. 43 (1907) 83.

⁸⁾ Bredig, Anorganische Fermente, Leipzig 1901.

nur eine aktivierende und nicht zugleich eine katalysierende Rolle zukommt, seien genannt:

Die Einwirkung des Sublimates auf die Methylacetatkatalyse durch Salzsäure; die Beschleunigung, welche nach Stassano¹⁾ das Sublimat auf die Oxydation des Methylenblaus durch Organextrakte und Drüsensekrete (Pankreas) in Konzentrationen von 1:1300000 ausübt; die Beschleunigung der proteolytischen Wirkung des durch Enterokinase aktivierten Pankreassaftes in Gegenwart von Spuren HgCl_2 (1:26000); die analoge Beeinflussung der Blutgerinnung (HgCl_2 konz.: 1:100000), sowie die von Schulz²⁾ gefundene Steigerung der Kohlensäureproduktion der Hefe (HgCl_2 konz.: 1:700000); die Vermehrung der Milchsäurebildung, die Richet³⁾ und Duclaux⁴⁾ für den Milchsäuregärungsprozeß bei Einwirkung von Sublimat oder Kupfersulfat (1:2000000) beobachtet haben⁵⁾; die Beeinflussung autolytischer Prozesse durch Quecksilbersalze und die gesteigerte Drüsentätigkeit usw (Hypersalivation, Diurese, vermehrte Darmtätigkeit) nach Quecksilbergaben⁶⁾.

Nicht selten fungiert das Wasser als Aktivator. So nach Trillat⁷⁾ bei der Oxydation des Ammoniaks⁸⁾ zu Ammoniumnitrit und

¹⁾ Stassano, *Compt rend Soc Biol.* 58 (1905) 891, 893

²⁾ Schulz, *Pharmakotherapie in Eulenburg-Samuels Handbuch der Therapie* 1, 588. Dieselbe Wirkung konstatierte später auch Biernacki, *Pflügers Archiv* 49 (1891) 112.

³⁾ Richet, *Compt. rend* 114 (1892) 1494; siehe auch Derselbe, *Compt rend Soc Biol.* (1906) 455

⁴⁾ Duclaux, *Mikrobiol* 4 (1901) 386

⁵⁾ Stärkere Sublimatkonzentrationen wirken dagegen immer paralyisierend, was Schade, Die Bedeutung der Katalyse für die Medizin, 1907, als eine Folge der Hyperfunktion der Zellen betrachtet, wie ja überhaupt ganz allgemein Stoffe, die in kleinen Dosen anregend wirken, in größeren Dosen lähmen (siehe Schmiedebergs *Pharmakologie*).

⁶⁾ Schade, loc. cit S. 83.

⁷⁾ Trillat, *Compt rend.* 136 (1903) 53, 137 (1903) 187, 922; *Bull. Soc. Chim* 27 (1902) 88, 29 (1903) 55, 989, 33 (1905) 386

⁸⁾ Peligot, *Ann. Chim. Phys.* [3] 6 (1861) 343; Maumené, *Ebenda* 3 (1864) 360; Ostwald, *Engl. Patent* Nr. 698 (1903). Die Darstellung der Salpetersäure aus Ammoniak (1907); Bayer u. Co., *Chem.-Ztg.* 28 (1904) 315; Sinding-Larsen u. Eyde, *Norw. Patent* Nr. 14882 (1905); *Chem.-Ztg.* 30 (1906) 201, Schmidt u. Bocker, *Ber. d. chem. Ges.* 39 (1906) 1866; Carlson, *Chem.-Ztg. Rep.* 30 (1906) 392; Lake, *Engl. Patent* Nr. 1204 (1906); *franz. Patent* Nr. 362494 (1906); D.R.P. Nr. 189472 (1906), Nordike, Marmon u. Co., *Chem.-Ztg. Rep.* 30 (1906) 549; *Journ. Soc. Chem. Ind.* (1906) 586; Ilosvay de Ilosva, *Ber. d. chem. Ges. Ref.* 22 (1889) 794.

Ammoniumnitrat durch Platin und bei vielen anderen schon in den vorherigen Kapiteln besprochenen Reaktionen, während es andererseits auch umstände ist, hemmende Wirkungen auszuüben, wie z. B. bei dem von Goldschmidt und Larsen¹⁾ studierten katalytischen Einfluß von Metallchloriden²⁾ und bei der Esterbildung in Gegenwart von Säuren³⁾.

Ferner kann die schon mehrfach besprochene Neutralsalzwirkung, für welche Löwenthal und Lenssen⁴⁾ gezeigt haben, daß sie mit

¹⁾ Goldschmidt u. Larsen, Zeitsch. f. physik. Chem. 48 (1904) 424. Auch auf eine andere Arbeit von den nämlichen Verfassern [Ebenda, 71 (1910) 437] sei hier hingewiesen. In dieser Abhandlung, welche die Reduktion von aromatischen Nitrokorpern zu den entsprechenden Hydroxylaminderivaten unter dem katalytischen Einfluß von Sulfhydraten zum Gegenstand hat, ist auch die Komplizierung des Reaktionsverlaufes erwähnt, die durch die Bildung des selbst als Katalysator fungierenden Polysulfide bedingt wird.

²⁾ Es sei hier eine eigentümliche Wirkungssteigerung erwähnt, welche das katalysierende Eisenchlorid-Eisenpulvergemisch bei der Chlorierung des Benzols erfüllt [Sachcharinfabrik, Akt.-Ges. List u. Co., D.R.P. Nr. 219 242 vom 5. Oktober 1907; s. f. nach Chem.-Ztg., Rep. 34 (1910) 171].

³⁾ Vgl. Goldschmidt, Gy. u. a. (loc. cit.), voriges Kapitel.

⁴⁾ Löwenthal u. Lenssen, Journ. f. prakt. Chem. 85 (1862) 321, 401; Spohr, Zeitschr. f. physik. Chem. 2 (1888) 194, untersuchten 18 verschiedene Säuren und fanden dabei für die Neutralsalzwirkung: a) „Daß die (invertierende Wirkung) je nach der Stärke der invertierenden Kraft der Säure an sich gestärkt oder geschwächt wird, so daß die Salze der stärksten Säuren am meisten stärkeend, die Salze der schwächsten Säuren am meisten schwächend wirken;“ b) „daß ein ununterbrochener Verlauf sich einerseits nur für die untersuchten einbasischen, andererseits nur für die untersuchten zweibasischen Säuren ergab;“ c) „daß der Verlauf dieser Beziehung bei den einbasischen Säuren in größerer Regelmäßigkeit sich zeigte als bei den zweibasischen;“ d) „daß die erhöhte Wirkung bei den starken einbasischen Säuren Salzsäure, Bromwasserstoff mit Zunahme der Menge des Neutralsalzes proportional derselben sich steigerte und mit Zunahme der Säurekonzentration bei derselben Neutralsalzmenge in fast konstantem prozentischen Verhältnisse sich zeigte;“ e) „daß die verminderte Wirkung bei den schwächeren zweibasischen Säuren (H_2SO_4) durch die Gegenwart des Neutralsalzes K_2SO_4 bei derselben Salzmenge am größten bei der verdünntesten Säure wird, und bei derselben Säurekonzentration relativ am größten bei der geringsten Salzmenge sich ergibt;“ f) „daß der Neutralsalzeinfluß bei Steigerung der Temperatur in der Weise alteriert wird, daß die stärke Wirkung ab-, die schwächende Wirkung zunimmt“ g) „Mit wachsender Konzentration der Säure nimmt die absolute Wirkung einer gewissen Menge Neutralsalz zu, während die prozentuale Aenderung gegenüber der Wirkung der Säure selbst annähernd konstant bleibt“ h) „Mit steigendem Molekulargewicht nimmt für die Salze derselben Reihe des periodischen Systems die Beeinflussung ab.“ i) „Dieselbe Menge Neutralsalz erzeugt bei stärkerer Säure annähernd die

steigender Menge der freien Säure abnimmt, als eine Aktivierung der Säure, die häufig auf eine Dissoziationsvermehrung hinausläuft, gedeutet werden.

Den entgegengesetzten Einfluß lassen die Neutralsalze auf die Verseifungsgeschwindigkeit der Basen¹⁾ und auf die Beschleunigung der Aceton \rightleftharpoons Diacetonalkoholreaktion durch Hydroxyketone erkennen²⁾.

Unter den Begriff der Neutralsalzwirkung können, wie schon da und dort erwähnt, auch andere als nur dissoziationsverändernde Einflüsse fallen.

Bei biologischen Objekten z. B. können osmotische Wirkungen in Frage kommen³⁾.

Zu nennen ist hier auch die Ausflockung, welche Elektrolyte⁴⁾ bei kolloidalen anorganischen und organischen fermentativen Agenzien verursachen.

Als für die Anionen beschleunigende, für die Kationen hemmende

sovielfache Wirkung als bei schwächerer Säure, wievielman die Inversionskonstante der stärkeren Säure die der schwächeren überwiegt“ k) „Die absolute Wirkung jeder beliebigen Menge Neutralsalz nimmt mit der Veränderung der entsprechenden Säure ab und gibt bei vollständiger Abwesenheit der letzteren das Minimum“ l) „Nicht das Neutralsalz an sich vermag eine Wirkung in der besprochenen Richtung auszuüben, sondern nur durch Wechselwirkung mit der Säure, an deren Gegenwart jeder Effekt gebunden. Die Größe des letzteren richtet sich wesentlich nach der Menge der Säure, der Natur und dem Molekulargewicht des Salzes und der Temperatur“

Siehe ferner über die Neutralsalzwirkung: Arrhenius, Zeitschr. f. physik. Chem. 2 (1888) 291, 4 (1889) 226, 28 (1899) 317, 31 (1899) 197; Lehrb. d. Elektrochemie (1908) 175; Speranski, Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. [1] 23 (1891) 147; siehe ferner die Angaben in den früheren Kapiteln S. 95, 96, 97, 108—118, 871, 874—878, 438, 439, 440, 442, 444, 464, 466—468, 472, 477, 481, 482.

¹⁾ Arrhenius, Zeitschr. f. physik. Chem. 1 (1887) 110.

²⁾ Koelichen, Ebenda 33 (1900) 129.

³⁾ Vgl. die Steigerung der Säftezirkulation durch die osmotische Druckwirkung der Salze, Albu u. Neuberg, Physiologie und Pathologie des Mineralstoffwechsels, Berlin 1906, S. 88 ff.; siehe auch Paulesco, Compt. rend. 138 (1904) 1728, 139 (1904) 158; vgl. ferner über physiologische Neutralsalzwirkung Höber, Zeitschr. f. physik. Chem. 70 (1910) 187.

⁴⁾ Erinnert sei bei diesem Anlaß an das eigentümliche Verhalten der Blutkörperchen im Serum infolge der physiologischen Schwankungen der Kohlensäurebelastung während des Kreislaufs (Hamburger, Osmotischer Druck und Ionenlehre, 1904), das mit dem Austausch der CO_2 - und Cl^- -Ionen zwischen Serum und Blutkörpercheninhalt zusammenhängt und die abwechselnde Quellung und Schrumpfung der Blutkörperchen und einen ungleichen „Alkaleszenzgrad“ des arteriellen und venösen Blutes bedingt, der möglicherweise periodische Schwankungen der Stärke und Art der Aktivierung verschiedener Fermentprozesse bedingt.

Ionenwirkungen¹⁾ betrachtet Sidney Cole²⁾ den von ihm beobachteten Einfluß von Sauren und Neutralsalzen auf die Wirksamkeit des Pylalins und Invertins. Nach ihm sollen die Anionen der starken Säuren eine größere Beschleunigung ausüben als die Anionen der schwachen Säuren³⁾. Außer den erwähnten Neutralsalzwirkungen, die einen mehr allgemeinen Charakter tragen, sind auch hiehergehörige Einflüsse spezifischer Art vorhanden, besonders im Gebiet der Fermente.

Fluornatrium bewirkt, wie Hérissé⁴⁾ fand, eine Aktivierung der Semnase des Johannesbrottes bei der hydrolytischen Spaltung der als Mannane bezeichneten Polysaccharide, eine ebensolche Aktivierung der hydrolytischen Tätigkeit der Cytase auf die Reservestoffe der Leguminosen, sowie nach Loewenhart⁵⁾ eine Steigerung der Lipasewirkung⁶⁾, welcher letzterer Einfluß nach Pottevin⁷⁾ auch den Calcium- und Magnesiumsalzen zukommt⁸⁾.

¹⁾ Auch für Katalysen im Organismus kommen sehr häufig Ionenwirkungen in Betracht, so nach Berg und Gies, *Journ. biological Chem.* 2 (1907) 489, bei der Trypsin- und Pepsinwirkung; siehe ferner Pauli, Ueber physikalisch-chemische Methoden und Probleme in der Medizin, Wien 1900. Auch die antiseptischen Funktionen der Schwermetallsalze sind auf die Ionen zurückzuführen. Für Quecksilbersalze siehe Dreser, *Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmacol.* 26 (1898) 456; Paul u. Krönig, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 12 (1896) 414; *Zeitschr. f. Hyg.* 25 (1897) 1; für Kupfersalze siehe Kahlenberg, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 8 (1891) 587, 608; Kahlenberg u. True, *Ebenda* 22 (1896) 81. Wichtig ist jedoch, bei solchen vergleichenden Versuchen über die antiseptische Kraft verschieden dissoziierbarer Metallsalze mit gleichen Zeitintervallen zu operieren, da schwach dissoziierte Verbindungen in langen Zeiträumen die nämliche Wirkung entfalten können wie stark dissoziierte in kurzer Zeit; siehe Paul, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 37 (1901) 754. Auf die Nichtberücksichtigung des zeitlichen Faktors führen sich die gegenteiligen Resultate von Stevens, *Botanical Gazette* 26 (1898) 877, und Clark, *Ebenda* 28 (1899) 289; *Journ. physical Chem.* 3 (1899) 263, zurück.

²⁾ Sidney Cole, *Journ. of Physiol.* 30 (1908) 202, 281.

³⁾ Im Anschluß an diese Neutralsalzwirkungen sei des von Zaleski und Israelsky, *Biochem. Zeitschr.* 24 (1910) 14, studierten Einflusses der Mineralsalze auf den Kiweißumsatz der Pflanzen Erwähnung getan.

⁴⁾ Hérissé, *Compt. rend.* 133 (1901) 49.

⁵⁾ Loewenhart, *Journ. biological Chem.* 2 (1907) 891; *Amer. Chem. Journ.* 24 (1900) 491, 26 (1900) 538.

⁶⁾ Bei der Pankreaslipase fanden jedoch Loewenhart, Pierce und Souder, *Journ. biological Chem.* 2 (1907) 891, eine solche Steigerung durch Fluornatrium nur bei geringen Konzentrationen, während größere hemmten, und zwar hing die hemmende Konzentration jeweilen von dem zu spaltenden Fettsäureester ab. Außerdem erwies sich die Pankreaslipase der aktivierenden oder hemmenden Wirkung des Fluornatriums gegenüber weniger wirksam als die Leberlipase.

⁷⁾ Pottevin, *Compt. rend.* 136 (1903) 767.

Woker, Die Katalyse. Die Rolle der Katalyse in der analytischen Chemie. 34

Bial¹⁾ konstatierte die Aktivierung der Gärstätigkeit der Hefe durch Kochsalz; Effront²⁾ züchtete in fluorammoniumhaltigen Nährlösungen Heferassen, welche trotz einer Herabminderung der Lebensprozesse³⁾ eine bis um den zehnfachen Betrag gesteigerte Gärkraft besaßen⁴⁾; Emmerling⁵⁾ beobachtete, daß *Aspergillus niger* unter dem stimulierenden Einfluß von Ammoniumsalzen den Traubenzucker zu Oxalsäure zu oxydieren vermag, während andererseits das Zink in dem nämlichen Pilz als Katalysator fungiert, wie Loeb⁶⁾ gefunden hat, dem ja eine Fülle der interessantesten Beobachtungen über die Beeinflussung organisierter Gebilde durch die umspülenden Elektrolytlösungen zu verdanken sind⁷⁾.

Als eine Neutralsalzwirkung kann auch die Steigerung der hämolysischen Fähigkeiten des Tetanolymins und anderer Lysine betrachtet werden, derzufolge die Lysine in physiologischer Kochsalzlösung, bzw. unter den Salzverhältnissen des Serums „giftiger“ sind als in Rohrzuckerlösung⁸⁾. Die nämliche Steigerung gilt auch für viele dem Organismus normalerweise angehörende andere fermentative Stoffe. So hängt die Verzuckerungsfähigkeit des Speichels auf gekochte Stärke nach Guyenot⁹⁾ von der Natur und Menge der Mineralstoffe ab, die er enthält. Wird der Speichel der Dialyse unterworfen, so vermindert sich seine Aktivität mit der Dauer der Dialyse. Es kann jedoch ein solcher dialysierter Speichel reaktiviert und sogar über das normale Maß wirkungskräftig gemacht werden durch Zusatz von Calcium- und Kaliumchlorid und Phosphat¹⁰⁾, während Sulfat und Karbonat diese Metalle sowie Natrium- und Magnesiumsalze keinen Einfluß ausüben.

Für die Lipase zeigte Pottévin¹¹⁾, daß sie außerhalb des

¹⁾ Vgl. auch die von Peters, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 26 (1898) 193, beobachtete katalytische Steigerung der Oxydation der Eisensalze durch Fluoride.

²⁾ Bial, *Chem. Zentralbl.* 96b, 1039.

³⁾ Effront, *Compt. rend.* 117 (1893) 559, 118 (1894) 1420; *Monit. scient.* [4] 8, 748.

⁴⁾ *Bull. Soc. Chim.* [8] 4 (1890) 337, 627, 6 (1891) 786.

⁵⁾ Siehe die Bestätigung der Fluoridwirkung durch Sorel, *Compt. rend.* 118 (1894) 253.

⁶⁾ Emmerling, *Chem.-Ztg.*, Ref. 27 (1903) 114.

⁷⁾ Loeb, *Dynamik der Lebenserscheinungen*, Leipzig 1906, S. 113.

⁸⁾ *Loc. cit.* in früheren Kapiteln.

⁹⁾ Arrhenius, *Immunochemie*, Leipzig 1907, S. 123.

¹⁰⁾ Guyenot, *Compt. rend. Soc. Biol.* 59 (1907) 768.

¹¹⁾ Für jedes Salz existiert eine optimale Konzentration.

¹²⁾ Pottévin, *loc. cit.* Fußnote 4, S. 529.

Körpers nur eine geringe Wirkung ausübt. Sofort steigt aber dieselbe auf das 100fache ihres Wertes an, wenn ihr das an und für sich zur Fettverseifung ungeeignete Blutserum beigemischt wird, und die oben erwähnten Resultate der Untersuchungen von Loewenhardt und Pottevin über die Aktivierung der Lipase durch verschiedene Salze machen es wahrscheinlich, daß die natürlichen Aktivatoren der Lipase im Serum ebenfalls Salze sind¹⁾. Zu den normalen Serum-salzen können unter besonderen Umständen noch die gallensauren Salze²⁾ hinzukommen, welche nach Loewenhardt, Pierce und Souder³⁾ sowie L. Kalabonkoff und Terroine⁴⁾ die Fähigkeit besitzen, die Lipase zu aktivieren⁵⁾ und die Glykolyse⁶⁾ zu beschleunigen. Ebenso erfährt die Hämasase eine Steigerung ihrer Wirksamkeit durch den Kochsalzgehalt des Serums, und bei der Aktivierung des Trypsinogens⁷⁾ und des Fibrinfermentzymogens⁸⁾ spielen Calciumsalze eine wichtige Rolle.

¹⁾ Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, daß auch das Lecithin als Aktivator der Lipase in Betracht kommt (siehe die folgenden Ausführungen).

²⁾ Im Zusammenhang damit sei auf die Blutkörperchen und pneumokokkenzerstörende Wirkung der Taurocholsäure, resp. der Galle hingewiesen. Die bakteriziden Eigenschaften der Taurocholsäure gegenüber Pneumokokken gewinnen an Interesse in Verbindung mit der Tatsache, daß die Degenerationsformen der Blutkörperchen, welche nach Pneumonie beobachtet werden, die nämlichen sind wie die durch taurocholsaures Natrium hervorgerufenen. Man könnte daher an eine Aktivierung der fermentativen Heilungsvorgänge bei Pneumonie durch gallensaure Salze denken.

³⁾ Loewenhardt, Pierce u. Souder, Journ. biological Chem. 2 (1907) 891.

⁴⁾ L. Kalabonkoff u. Terroine, Compt. rend. Soc. Biol. 59, 26. Oktober 1907

⁵⁾ Die Cholats vermögen auch eine hemmende Wirkung auszuüben. Das jeweilige Verhalten hängt ab von der Natur der zu spaltenden Fettsäureester und von der Menge der zugesetzten gallensauren Salze. Nach Vincent, Compt. rend. Soc. Biol. 59 (1907) 623, wirkt die Galle ferner hemmend auf das Tetanustoxin; jedoch handelt es sich hierbei wahrscheinlich um eine Wirkung des Cholesterins.

⁶⁾ Ueber die Steigerung der Glykolyse durch taurocholsaures Natrium, Nothnagel, Spez. Pathol. u. Therap. [2] 18, 48.

⁷⁾ Ueber die Aktivierung des Trypsinogens durch Calciumsalze: Lerguer des Bancelles, Compt. rend. Soc. Biol. 57 (1905) 180; Delezenne, Ebenda 57 (1905) 476, 478; Viktor Henri, Revue générale des sciences pures et appliquées 16 (1905) 640; Zunn, Bull. de la Soc. royale des sciences med. et nat. de Bruxelles 16 (1907).

⁸⁾ Abderhalden (loc. cit. S. 718, Fußnote 1) weist darauf hin, daß die Calciumsalze erst in Aktion treten, wenn das Fibrinfermentzymogen schon irgendwie verändert ist. Ebenda S. 715 sagt Abderhalden über die Aktivierung des Zymogens: „Es sprechen auch Tatsachen dafür, daß eine eigentliche Knäuse

Auch andere als salzartige Stoffe kommen als Aktivatoren in Betracht. So fand Robin¹⁾, daß kolloidales Platin, Palladium, Gold und Silber die Stickstoff- und Harnsäureausscheidung steigern und einen begünstigenden Einfluß auf die Prozesse ausüben, welche bei der Pneumonie zur Heilung führen²⁾, und früher schon hatte Schaer (loc. cit. S. 525) die aktivierenden Fähigkeiten dieser Metalle nachgewiesen.

Hierher gehört ferner die Aktivierung der Oxydasen³⁾ und anderer fermentativer Schutzstoffe des Organismus⁴⁾ durch die Injektion von Kollargol bei Streptokokken-, Staphylokokken-⁵⁾ und Meningokokkeninfektionen⁶⁾, die analoge katalytische Wirkung, welche Schade⁷⁾ für das Quecksilber und seine Salze im Organismus nach-

vorhanden ist, die selbst wiederum in irgend einer Weise in Freiheit gesetzt werden muß, um in Aktion treten zu können. Es ist nicht unmöglich, daß die Blutplättchen und vielleicht auch die Leukozyten die Kinase oder ihre Vorstufe enthalten.“ Es sei noch erwähnt, daß zwei Vorstufen des Zymogens unterschieden worden sind. Die eine soll durch Alkali oder durch Säuren aktiviert werden. Abderhalden bestritt jedoch die Berechtigung dieser Annahme.

¹⁾ Robin, Bull. général thérapeutique, 15. Dezember 1904, 8. August 1905, 8 März 1906. Auch Ascoli und Izai, Beil klin Wochenschr. 44 (1907) 659, fanden insbesondere die Harnsäureausscheidung unter dem Einfluß der kolloidalen Edelmetalle stark vermehrt. Der Phosphorsäurestoffwechsel bleibt demgegenüber ganz unbeeinflusst.

²⁾ Robin sieht den Einfluß der Metalle als eine Stimulierung der Schutzwirkungen des Organismus an gegen die Infektion desselben mit toxischen Substanzen, und sagt über die Metalle wörtlich folgendes: „*Leur utilité consiste dans l'aide qu'ils apportent aux procédés normaux de défense, puisqu'ils superposent à ces réactions vitales et personnelles une activité parallèle qui se traduit par une plus rapide disparition des symptômes corrélatifs de l'infection.*“

³⁾ Vgl. über die Entgiftung der Toxine der Diphtherie und Tetanusbazillen durch die Globulinoxidasen: N. Sieber, Zeitschr. f. physiol. Chem. 32 (1901) 578.

⁴⁾ Siehe über die katalytischen Einflüsse im Organismus auch de Poehl, Compt rend. 135 (1902) 1141.

⁵⁾ Hamburger, Osmotischer Druck und Ionenlehre 3 (1904) 90 ff., studierte am Staphylotoxin die Frage, ob das kolloidale Silber instande ist, diese Substanz katalytisch zu entgiften. Dabei fand er, daß kleine Mengen Kollargol die hämolytische Wirkung des Staphylotoxins steigern, während größere Mengen dieselbe vermindern.

⁶⁾ Bei der Kollargoltherapie der Genickstarre scheinen individuelle Unterschiede in der Zusammensetzung des Liquor cerebrospinalis für den Grad der Aktivierung von Bedeutung zu sein. Der Erfolg schwankt bei verschiedenen Individuen in den weitesten Grenzen, wie dies auch sonst für die therapeutische Anwendung des Kollargols charakteristisch ist.

⁷⁾ Schade (loc cit S 78 ff.) nimmt als therapeutisch in Frage kommende Konzentration des Quecksilbers und seiner Salze die Konzentration 1:1 000 000 an, gestützt auf die von Schumm (Ebenda) im Körper gefundenen Hg-Mengen bei

gewiesen hat und die er in einer Steigerung der bei luetischen Affektionen gestörten Oxydations-Reduktionsprozesse sucht¹⁾ Es würde mit dieser Ansicht Schades in Einklang stehen, daß Bach²⁾ für das dem Quecksilber pharmakologisch verwandte Jod eine Aktivierung der Peroxydasen feststellen konnte, ebenso wie auch nach Kastle und Loewenhardt³⁾ die Oxydation der Ameisensäure durch Wasserstoffperoxyd und nach Schumm diejenige des Benzidins⁴⁾ durch Jod eine Beschleunigung erfährt. Als Aktivator fungiert das Jod⁵⁾ auch bei der Autolyse des tuberkulösen Eiters, wie Heile⁶⁾ gefunden hat⁷⁾. Die Autolyse der Leber wird demgegenüber durch Phosphor (Jacoby)⁸⁾ und kolloidale Edelmetalle (Ascoli und Izar)⁹⁾ gesteigert¹⁰⁾. An weiteren Aktivierungen sind zu nennen:

Die Beschleunigung hydrolytischer Prozesse und Wachstumsvorgänge durch Schwefel und andere Substanzen¹¹⁾, die Aktivierung des Pepsinzymogens durch Salzsäure¹²⁾, sowie diejenige des Trypsinzymogens¹³⁾ durch die von der Duodenalschleimhaut sezernierte Enterokinase¹⁴⁾.

letaler Quecksilbervergiftung sowie auf Grund der Versuche von Krückmann, Zeitschr. f. Augenheilk. 11 (1904) 13

¹⁾ Ueber den Einfluß des kolloidalen Silbers auf die Oxydationsprozesse, wie auch auf synthetische Reaktionen im tierischen Organismus siehe Marro Chis, Archiv d. Pharmacol. experim. 8 (1909) 441.

²⁾ Bach, Chem.-Ztg. 31 (1907) 376, siehe auch Chodat u. Pasmanik, Arch. Soc. phys. et nat. Genf [4] 23 (1907) 265, 294, 386.

³⁾ Kastle u. Loewenhardt, Amer. Chem. Journ. 29 (1908) 397.

⁴⁾ Zitiert nach Schade, loc. cit. S. 84.

⁵⁾ Das Jod wurde in Form von Jodoform gegeben, das seine Wirkung der Abgabe von Jod verdankt.

⁶⁾ Heile, Verhandl. d. Ges. d. Naturforscher u. Aerzte, Breslau II, 2 (1904) 158.

⁷⁾ Die erkrankten Gewebe besitzen die Fähigkeit, bei Einführung von Medikamenten dieselben in sich anzureichern. Dies fanden O. Loeb und Michaud, Biochem. Zeitschr. 3 (1907) 307, bei der Tuberkulose; siehe ferner Bondi u. Jacoby, Hofmeisters Beiträge 7 (1906) 514. Die von Sahli festgestellte Heilwirkung der Salizylsäure bei Genickstarre scheint ihre Ursache ebenfalls in einem Anreicherungsvermögen des Liquor cerebrospinalis für dieses Medikament zu haben. Man wird kaum fehlgehen, wenn man diese „Ablenkung der Arzneistoffe in das erkrankte Gewebe“ mit der Leukozytose in Zusammenhang bringt.

⁸⁾ Jacoby, Zeitschr. f. physiol. Chem. 30 (1900) 174.

⁹⁾ Ascoli u. Izar, Berliner klin. Wochenschr. 44 (1907) 96.

¹⁰⁾ Ueber die Steigerung der autolytischen Prozesse bei Karzinomen siehe Petry, Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 2 (1902) 94.

¹¹⁾ Nasse, Sitzung d. naturforsch. Ges. zu Rostock, Juli 1895.

¹²⁾ Nach Bayliss u. Starling, Journ. of Physiol. 30 (1903) 61; Proc. Royal Soc. 73 (1904) 310, soll die Salzsäure auch eine in der Darmwand enthaltene Vorstufe eines die Pankreassekretion anregenden fermentartigen Stoffes aktivieren.

Auch das Lecithin kommt als Aktivator in Betracht Hewlett¹⁾ schreibt demselben die Steigerung der Glykolyse²⁾ zu. L. Kalabonkoff und Terroine³⁾ konnten jedoch entgegen den Hypothesen von Neuberg, Reicher, Rosenberg und Wohlgemuth keinen Einfluß des Ovocleithins auf die Geschwindigkeit der fermentativen Spaltungen durch Lipasen des Pankreas, des Magens und Darms, durch Trypsin, Amylase und pankreatisches Lab feststellen. Nur bei erhöhter Lecithinkonzentration war eine sehr geringe Wirkungsvermehrung des pankreatischen Saftes gegenüber Oel zu bemerken, nicht aber gegenüber Monobutyrimen.

Außer allem Zweifel steht dagegen die aktivierende Eigenschaft, welche dem Lecithin gegenüber hämolytischen Agenzien⁴⁾ zukommt.

Entgegen der Behauptung von Detre und Sellei⁵⁾, daß das Lecithin die hämolytische Funktion des Sublimates vermindere, konnte Sachs⁶⁾ nachweisen, „daß es sich vielmehr um einen die blutzerstörende Wirkung des Sublimats irgendwie erleichternden Einfluß des Lecithins handelt“⁷⁾, und analoge Aktivierungserscheinungen konstatierten Kyes und Sachs⁸⁾ für das Kobalysin, das Gift der Brillenschlange.

Wie diese Forscher zeigten, beruht die Aktivierung auf der Bildung einer Verbindung⁹⁾ des Lysins mit dem Lecithin, und dieses

¹⁾ Auch die Milz soll zur Aktivierung des Pankreaszymogens beitragen siehe Peym, Pflügers Archiv 104 (1904) 433, siehe Pawlows Untersuchungen; z. B. Pawlow u. Paratschuk, Zeitschr. f. physiol. Chem. 42 (1904) 415.

²⁾ Siehe über die Enterokinase die Arbeiten von Pawlow; Pawlow, Vorlesungen; Sawitsch, Soc. des med. russes de St Petersburg 1900/01.

³⁾ Hewlett, siehe J. Loeb, Vorlesungen über Dynamik der Lebenserscheinungen, Leipzig 1906, S. 55.

⁴⁾ Vgl. S. 531, Fußnote 6.

⁵⁾ L. Kalabonkoff u. Terroine, Compt. rend. Soc. Biol. 59 (1907) 823.

⁶⁾ Die Hämolyse hängt vielleicht mit der Gegenwart von lipaseartigen Körpern zusammen.

⁷⁾ Detre u. Sellei, Berliner klin. Wochenschr. 41 (1904) Nr. 30; Wiener klin. Wochenschr. 17 (1904) Nr. 45 u. 46, 18 (1905) 807.

⁸⁾ Sachs, Wiener klin. Wochenschr. 18 (1905) 901; siehe auch Derselbe, Münchener med. Wochenschr. 49 (1902) 189.

⁹⁾ Man wird die vorher genannten aktivierenden Wirkungen des Sublimats und anderer Substanzen bei fermentativen Prozessen im Organismus auch in diesem Zusammenhang mit dem Lecithin betrachten müssen.

¹⁰⁾ Kyes u. Sachs, Berliner klin. Wochenschr. 40 (1903) 21, 57, 82; Kyes, Ebenda 40 (1903) 956, 982.

¹¹⁾ Eine Verstärkung der Wirkung gewöhnlicher Katalysatoren oder eine Abänderung ihrer Wirkungsart resultiert bisweilen auch, wenn sich dieselben mit hochmolekularen Körpern verbinden. So ist die Wirksamkeit des organisch ge-

Kobralecithid besitzt eine kräftigere hämolytische Wirkung als das Lysin allein¹⁾, während demgegenüber eine Verbindung mit dem Cholesterin bei dem Kobalysin und Lecithid sowohl wie bei dem Tetanolyysin zu einer Entgiftung führt²⁾.

Als eine Aktivierung durch Lecithin könnte man vielleicht auch die von Ehrlich und Morgenroth³⁾ beobachtete Steigerung der hämolytischen Wirkung eines durch Behandeln mit Erythrozyten einer fremden Art erzeugten Immunserrums betrachten, wenn demselben frisches Serum beigemischt wird⁴⁾.

Die aktivierende Fähigkeit des Lecithins könnte man darauf zurückführen, daß dasselbe leicht in die Blutkörperchen eindringt und

bundenen Jods (Thyreoglobulin und Jodothyron) eine ganz spezifische. Ähnliches gilt für die Eisenbindung im Hämoglobin, für das Mangan in der Lakkase, für die Albuminbildung bei medikamentös verabreichten Schwermetalle usw.

¹⁾ Die absolute Empfindlichkeit des Meerschweinchenblutes gegen Kobragift + Lecithin erwies sich als 500mal so groß als gegen Kobragift ohne Lecithinzusatz.

²⁾ Eigentümlich ist die Beziehung des Cholesterins zum Saponin. Wie Ransom, Deutsche med. Wochenschr. 27 (1901) 194, beobachtete, bedingt die Gegenwart des Cholesterins in den Blutkörperchen, daß dieselben durch Saponin angegriffen werden. Das Cholesterin dagegen, das sich im Serum befindet, verhindert die Hämolyse durch das nämliche Agens, indem es, gleichsam als Blitzableiter fungierend, das Saponin an sich reißt und es verhindert, in die Blutkörperchen einzutreten und sie zu schädigen (Weigert, Einige neuere Arbeiten zur Theorie der Antitoximmunität, Wiesbaden 1899).

³⁾ Ehrlich u. Morgenroth, Berliner klin. Wochenschr. 36 (1899) Nr. 1 u. 22.

⁴⁾ Siehe auch Bordet, Ann. de l'Inst. Pasteur 12 (1898) 688, 14 (1900) 257; Bordet u. Gay, Ebenda 20 (1906) 467. Das Buchneische Alexin (Komplement) ist das fremde Erythrozyten hämolyisierende Agens im Serum irgendeines Tieres. Außerdem enthält das Immunserrum den sog. Immunkörper (Ambozeptor). Die Verbindung von Immunkörper und Alexin ist das Hämolysin. Nach Bordet sensibilisiert der Immunkörper die Erythrozyten für den Angriff des Alexins v. Dungeln, Münchener med. Wochenschr. 47 (1900) 877; vgl. ferner Gruber, Wiener klin. Wochenschr. 15 (1902) Nr. 15, fand, daß zur vollständigen Hämolyse um so weniger Alexin benötigt wird, je mehr Immunkörper zur Sensibilisierung der Erythrozyten verwendet werden. Morgenroth und Sachs, Berliner klin. Wochenschr. 39 (1902) 817, kamen auf demselben Gebiete zu sehr komplizierten Resultaten; siehe auch Morgenroth, Wiener klin. Wochenschr. 17 (1904) Nr. 5; Manwaring, Journ. biological Chem. 1 (1906) 218. Bei der Bildung der Hämolyse wurde das Kobalysin dem Alexin, der Immunkörper dem Lecithin entsprechen. Die hämolytisch wirkenden Agentien, ebenso wie auch die cytolysischen Stoffe vermögen aktivierende Wirkungen zu entfalten, indem sie nach J. Loeb, Zeitschr. f. physik. Chem. 70 (1910) 220, Seigeleier zur Membranbildung und damit zur Entwicklung anregen.

vermöge dieser Eigenschaft und durch seine Verbindung mit dem Lysin diesem den Eintritt in den Erythrozyten erleichtert.

Endlich sei das von Magnus¹⁾ beobachtete Zusammenwirken einer nicht diffundierbaren Substanz und eines diffundierbaren, kochbeständigen Aktivators für das Zustandekommen der Wirkung der Leberlipase genannt

Negative Aktivierungen.

Auch negative Aktivierungen, Verzögerungen bestehender katalytischer Prozesse sind besonders bei fermentativen Reaktionen sehr häufig; ist doch keine Lebenserscheinung denkbar ohne das feine Ineinandergreifen aktivierender und inaktivierender Faktoren bei dem zugrunde liegenden fermentativen Vorgang, und immer mehr gewinnt die Ansicht an Boden, daß es chemische Substanzen sind, denen Aktivierung und Inaktivierung zuzuschreiben sind.

Sehr oft sind es die Reaktionsprodukte selbst, welche das hemmende Agens repräsentieren²⁾.

Nichtsdestoweniger wird man neben diesem wichtigsten Faktor der Selbsthemmung aller reversiblen Reaktionen auch andere Verzögerer von bestehenden katalytischen Prozessen anzunehmen haben, die auf eine dauernde oder vorübergehende Schädigung oder Bindung des Katalysators oder auf eine Beeinflussung der Beständigkeit der Reagenzien oder auf beide Einflüsse zurückzuführen sind.

Als Beispiel sei die Verzögerung der Labkoagulation durch Soda, Borax, Flußsäure, Fluornatrium, Oxalate und Rhodanate erwähnt³⁾, sowie die Inaktivierung des Kobralysins und des Tetanolysins durch Cholesterin⁴⁾ und die nicht selten im verzögernden Sinn zur Geltung kommende Wasser- und Neutralsalzwirkung⁵⁾.

Ferner gehört hierher die im wesentlichen schon im Kapitel: „Die negative Katalyse“ besprochene große Gruppe der Paralysatoren. Als Paralysator fungieren die Blausäure bei den anorganischen⁶⁾ und

¹⁾ Zitiert nach Bredig, Altes und Neues von der Katalyse, Biochem. Zeitschrift 6 (1907) 288.

²⁾ Vgl. das folgende Kapitel S. 565 ff

³⁾ Duclaux, Mikrobiologie, S. 377; Oppenheimer, S. 149, 150

⁴⁾ Loc. cit.

⁵⁾ Die für die positive „Neutralsalzwirkung“ der Wasserstoffionen bei der Rohrzuckerinversion aufgestellte Formel: $k' = B C_H + b C^2_H$ könnte, wo es sich um eine analoge Verzögerung handelt, einfach mit negativem Vorzeichen geschrieben werden: $k' = B C_H - b C^2_H$; b bedeutet eine vom Anion abhängige, B eine vom Anion unabhängige Konstante.

⁶⁾ Bredig, loc. cit.

organischen Fermenten¹⁾; eine Anzahl von Anilinfarbstoffen bei der Invertase²⁾; Kalksalze auf das letztgenannte Enzym³⁾, sowie auf die Diastase⁴⁾; Nikotin auf Invertin und Emulsin⁵⁾; arsenige Säure auf die Zymase⁶⁾; Chloroform⁷⁾, Glycerin⁸⁾ und Alkohol⁹⁾ auf die verschiedensten Enzyme; β - und γ -Strahlen des Radiums¹⁰⁾, wie auch ultraviolette Strahlen¹¹⁾ auf Diastase, Invertase und andere Enzyme.

Für die Lebenserscheinungen ist von fundamentaler Bedeutung der fast bei allen fermentativen Prozessen beobachtete Wechsel des Sinnes der Aktivierung mit einer größeren oder geringeren Konzentrationsschwankung des Aktivators. Durch das Umschlagen der Reaktionsaktivierung in eine Reaktionshemmung mit der Konzentrationsvermehrung des Aktivators wird einem übermäßigen Ansteigen irgendwelcher Fermentprozesse vorgebeugt, auch dann, wenn sich aus irgendeinem Grunde die Konzentration des Aktivators stark vermehrt.

Aktivierung zweier positiver Katalysatoren.

Hierher gehört die Beobachtung von Tammann¹²⁾, daß die Braunkatalyse des Wasserstoffperoxyds durch Silbersulfat eine starke Beschleunigung erfährt. Ferner zeigte Price¹³⁾, daß bei der Reaktion

¹⁾ Fichten, Dissert., Basel 1875, Jacobson, Zeitschr. f. physiol. Chem. 16 (1892) 367; Schaer, Chem. Zentralbl. 1891 I, 671; Raudnitz, Zeitschr. f. Biol. 42 (1901) 100.

²⁾ Mereshkowsky, Zentralbl. f. Bakteriologie. [2] 11 (1903) 33.

³⁾ Bourquelot u. Hérissé, Compt. rend. Soc. Biol. 55 (1903) 176

⁴⁾ v. Morawski, Pflügers Archiv 69 (1897) 82.

⁵⁾ Morat, Compt. rend. Soc. Biol. 45 (1893) 116

⁶⁾ Buchner u. Rapp, Ber. d. chem. Ges. 31 (1898) 209.

⁷⁾ Fokker, Zentralbl. f. med. Wiss. 29 (1891) 454.

⁸⁾ Dubs, Vichows Archiv 134 (1893) 519.

⁹⁾ Bokorny, Zentralbl. f. Bakteriologie, Ref. [2] 7 (1901) 851; Biochem. Zeitschrift, Ref. (1903) 178; Dastre, Compt. rend. 121 (1895) 899; Thibault, Journ. Pharm. Chim. [6] 15 (1902) 161.

¹⁰⁾ Henri u. Mayer, Compt. rend. Soc. Biol. 56 (1904) 230; Schmiedt-Nielsen, Hofmeisters Beiträge 5 (1904) 398

¹¹⁾ Duclaux, Traité de Microbiologie. 2 (1899) 221; Downes u. Blunt, Proc. Royal Soc. 26 (1877) 488, 28 (1878) 199; Fernbach, Ann. l'Inst. Pasteur 3 (1889) 478; Feini u. Pernossi, Zeitschr. f. Hyg. 18 (1894) 83, Zentralbl. f. Bakteriologie. 15 (1894) 229; Emmeling, Ber. d. chem. Ges. 34 (1901) 381; Gillot, Bull. Acad. Royal Belgique 40 (1900) 863, Green, Phil. Trans. 188 (1897) 167; Schmidt-Nielsen, loc. cit. S. 355.

¹²⁾ Tammann, loc. cit. dieses Kapitel S. 522.

¹³⁾ Price, Zeitschr. f. physik. Chem. 27 (1898) 474, 499

zwischen Kalumpersulfat und Jodkalium: $K_2S_2O_8 + 2KJ = 2K_2SO_4 + J_2$ oder $S_4O_8'' + 2J' = 2SO_4'' + J_2$ das Gemisch von Eisen- und Kupfersalz eine größere Beschleunigung hervorruft als der Summe der Einzelbeschleunigungen der beiden Salze entspricht.

Erwähnt sei auch, daß Price und Denning¹⁾ fanden, daß die Beschleunigung der Wasserstoffperoxydzersetzung mittels kolloidalem Platin durch die Gegenwart von Kalumpersulfat stark beschleunigt wird²⁾, welch letzteres auch ohne Platin das Wasserstoffperoxyd 17mal schneller zerlegt³⁾, als der Geschwindigkeit der unkatalysierten Reaktion entspricht.

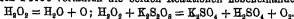
Weiter haben Bredig und Brown⁴⁾ bei ihrer Untersuchung über die Kjeldahlmethode und die Naphthalinoxydation festgestellt, daß die beiden kräftigsten Katalysatoren der Oxydation organischer Substanz durch konzentrierte Schwefelsäure, gemischt, eine beträchtlich stärkere Beschleunigung hervorrufen, als wenn dieselbe Menge des einen oder des anderen Katalysators für sich allein zur Anwendung kommt.

Ebenso hat sich für die Sikkative⁵⁾, Mangan- und Bleisalze ergeben, daß sie, gemischt, eine raschere Trocknung der Öle herbeiführen als jedes für sich allein⁶⁾

¹⁾ Price u. Denning, Zeitschr. f. physik. Chem. 46 (1908) 89.

²⁾ Die Beschleunigung wächst mit der Menge des Persulfats.

³⁾ Nach Price verlaufen die beiden Reaktionen nebeneinander:



Die erste Reaktion wird durch Persulfat beschleunigt und verläuft schneller als die zweite. Auch freie Ueberschwefelsäure beschleunigt und zwar um so mehr, je geringer ihre Konzentration ist, da nach Price die zunehmende Wasserstoffionenkonzentration der Lösung die Reaktion stark hemmt, und diese Hemmung vermag die an und für sich beschleunigende Wirkung der Ueberschwefelsäure zu kompensieren.

⁴⁾ Bredig u. Brown, Zeitschr. f. physik. Chem. 46 (1908) 502.

⁵⁾ Nach Ostwald, Maleinbriefe (1904) 117, sind als Sikkative die konzentrierten Lösungen von Mangan-, Blei- und Zinksalzen (vgl. Bodländer, Ueber langsame Verbrennung, 1899), sowie wahrscheinlich auch andere Metallabkömmlinge zu betrachten, welche die Oxydationsgeschwindigkeit mancher Fette erhöhen. Als Sikkative wirken nach Unna, Lehrbuch der Hautkrankheiten, zitiert nach Schade, loc. cit. S. 144, auch Zink und Blei bei nässenden Hautausschlägen, indem sie eine Beschleunigung der Oxydation und Trocknung der fettartigen Ausscheidungen bewirken.

⁶⁾ Siehe über die Trocknung der Öle Livache, *Vernis et huiles siccatives* (1896) 181; *Compt. rend.* 96 (1883) 260, 124 (1897) 1520, Endemann u. Paisley, *Zeitschr. f. angew. Chem.* 16 (1903) 175; *Chem.-Ztg.* 28 (1904) 1196; Genthe, *Zeitschr. f. angew. Chem.* 19 (1906) 2087; Fokin, *Chem.-Ztg.* 31 (1907) 716;

Häufig sind endlich die Fälle, bei welchen ein Enzym durch einen gleichsinnig wirkenden anorganischen Katalysator unterstützt wird oder umgekehrt.

So erfährt, wie Kastle, Johnston und Elvove¹⁾ festgestellt haben, die Lipase aus Schweineleber eine Verdopplung ihrer Wirkung, wenn ihr $\frac{1}{100}$ normale Salzsäure oder Bittersäure zugesetzt werden²⁾, und analog verhalten sich nach Connstein, Hoyer und Wartenberg³⁾ das fettspaltende Ferment⁴⁾ in den Samen von Euphorbiaceen⁵⁾ und das eiweißspaltende Bromelin⁶⁾.

Ferner wird nach Duclaux⁷⁾ durch Säuren bis zu einem gewissen Konzentrationsgrad eine Steigerung der Pepsinwirkung erzielt, während stärkere Säurekonzentrationen durch Schädigung des Fermentes dessen Wirksamkeit herabsetzen.

Eine Beziehung des Wirkungsgrades zur Dissoziationskonstante der Säure ist vorhanden⁸⁾, wenngleich die Verhältnisse ebenso wie auch bei der ähnhchen von Kjeldahl, O'Sullivan und Thompson⁹⁾ gefundenen Verstärkung der Invertinwirkung durch Säuren komplizierte sind¹⁰⁾.

Die erwähnten Enzymaktivierungen durch Wasserstoffionen haben ihre anorganischen Analoga in der Beschleunigung, welche die Molybdän- und Wolframsäurekatalyse der Wasserstoffperoxyd-Jodwasser-

Weger, Zeitschr. f. angew. Chem. 11 (1898) 507, 614, Chem. Revue ab. d. Fett-u. Harzind. (1898) 2, 218; Lippert, Zeitschr. f. angew. Chem. 10 (1897) 518, 13 (1900) 138, über die quantitative Bestimmung der Trocknung eines Oeles siehe Bischof, Villavecchia, Annali del labor. chim. centr. delle gabelle 5, 422

¹⁾ Kastle, Johnston u. Elvove, Amer. Chem. Journ. 31 (1904) 521.

²⁾ Die angewandte Lipaselösung wirkt stärker fettverseifend als $\frac{1}{100}$ normale Natronlauge und als $\frac{1}{100}$ normale Salzsäure. Ueber den Einfluß von Wasserstoffionen auf Cyanreaktionen vgl. auch Sørensen, Biochem. Zeitschr. 21 (1909) 131, 200, welcher angibt, daß bei enzymatischen Spaltungen der Wasserstoffionenkonzentration dieselbe Rolle zukomme wie der Temperatur.

³⁾ Connstein, Hoyer u. Wartenberg, Ber. d. chem. Ges. 35 (1902) 8988; Hoyer, Ebenda 37 (1904) 1496.

⁴⁾ Alkali, Alkohol, Formaldehyd, Fluornatrium, Sublimat und Seifen wirken dagegen auf die Reaktion giftig.

⁵⁾ Besonders Ricinusarten.

⁶⁾ Green-Windisch, Die Enzyme, S 201

⁷⁾ Duclaux, Traité de Microbiologie 2 (1899) 234.

⁸⁾ Ebenda 2 (1899) 232 ff., Sjöqvist, Skandinav. Archiv f. Physiol. 5 (1894) 277, 6 (1895) 225.

⁹⁾ O'Sullivan u. Thompson, Journ. Chem. Soc. Trans. 57 (1890) 884.

¹⁰⁾ Siehe über den Einfluß der Acidität auf die Enzymwirkung auch die Untersuchung von Petit, Compt. rend. 138 (1904) 1008, 1231, 1716

stoffreaktion durch Säuren erfährt¹⁾, und in der Vermehrung der Geschwindigkeit der durch Kupfersulfat katalysierten Sulfitoxydation durch Salzsäure²⁾, wobei sich nach Titoff³⁾ die beiden Katalysatoren multiplikativ verhalten. Wie die Wasserstoffionen so besitzen auch die Hydroxylionen einen bestimmten Kreis von Fermenten, die sie zu aktivieren vermögen. Alkali wirkt nach Jacobson⁴⁾ beschleunigend auf die Funktion des Trypsins sowie auf die enzymatische Selbstverdauung (Peptonisierung) des Kaseins und Albumins der Milch, wie Vandevelde, de Waele und Sugg⁵⁾ gefunden haben, und einen ebensolchen beschleunigenden Einfluß von Alkali (0,05 %) konstatierte v. Fürth⁶⁾ bei der Wirkung der Tyrosinasen⁷⁾,

¹⁾ Brode, Zeitschr. f. physik. Chem. 37 (1901) 257.

²⁾ Das Maximum der Salzsäurewirkung liegt bei $\frac{1}{10000}$ normal

³⁾ Titoff, Zeitschr. f. physik. Chem. 45 (1903) 641.

⁴⁾ Jacobson, Zeitschr. f. physiol. Chem. 16 (1892) 840.

⁵⁾ Vandevelde, de Wael u. Sugg, Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 5 (1904) 571

⁶⁾ v. Fürth, Vergleichende chemische Physiologie der niederen Tiere (1903) 94, v. Fürth u. Schneider, Hofmeisters Beiträge 1 (1902) 229. Nach Weindl, Archiv f. Entwicklungsmechanik 23 (1907) 633, findet die an die Gegenwart von Tyrosinase gebundene Dunkelfärbung der Pigmente nur dann statt, wenn Mangansulfat oder Ferrosulfat als Katalysatoren zugegen sind. Größere Ferrosulfatkonzentrationen (über 0,2 %) hemmen.

⁷⁾ Die Tyrosinase ist ein von Bouquelot u. Bertrand, Journ. Pharm. Chim. [6] 3 (1896) 177, zuerst in Hutpilzen (*Russula nigricans* und anderen *Russulaceen*) neben der Laccase aufgefundenen Oxydationsferment (nach Gessard findet sich Laccase auch in den Schwarzdruzen der Cephalopoden), welches durch eine Umwandlung des Tyrosins unter Bildung dunkler Produkte ausgezeichnet ist. Gonnermann, Pflügers Archiv 82 (1900) 289, sowie Bertel, Ber. d. bot. Ges. 20 (1902) 454, haben die Ansicht vertreten, daß es sich hierbei um die Umwandlung von Tyrosin in Homogentisin säure handelt; dieser Ansicht sind jedoch E. Schulze u. Castoro, Zeitschr. f. physik. Chem. 48 (1906) 387, 396; Schulze Ebenda 50 (1907) 508, energisch entgegengetreten; siehe auch über Tyrosinase Chodat, Journ. suisse Pharm. 46 (1906) 88; Chodat u. Staub, Archives sc. phys. et nat. Genève [4] 23 (1907) 265, [4] 24 (1907) 172; Bach, Ber. d. chem. Ges. 39 (1906) 3126, 3329, 42 (1909) 594; Bertrand, Bull. Soc. Chim. [4] 3 (1908) 395, Ann. de l'Inst. Pasteur 22 (1908) 881; Compt. rend. 123, 463; Bouquelot u. Bertrand, Compt. rend. Soc. Biol. 47 (1895) 582; Bull. Soc. mycol. 12 (1896) 81; Bouquelot, Ebenda 13 (1897) 65. Die mit der Umwandlung des Tyrosins verbundene Schwarzfärbung (Melaninbildung, siehe Bertrand u. Rosenblatt, Bull. Soc. Chim. Paris [4] 3 (1908) 394; Ann. de l'Inst. Pasteur 22 (1908) 425, Abderhalden u. Guggenheim, Zeitschr. f. physiol. Chem. 54 (1908) 381; 57 (1908) 329 benutzte Harley, Journ. Pharm. Chim. [6] 9 (1899) 225, 424, 11 (1900) 172, zum Nachweis des Tyrosins in Verdauungsgemischen, indem er als Reagens die Russulatyrosinase anwandte. Dieselbe läßt

während Essigsäure in gleichen Konzentrationen die Fermenttätigkeit hemmte.

sich, wie Gessard, *Compt. rend.* 130 (1900) 1327; *Ann. de l'Inst. Pasteur* 15 (1901) 593, 817, *Compt. rend. Soc. Biol.*, 56 22. Mai 1904, feststellte, mit Glycerin aus den Russulaceen extrahieren. Wie das Vorhandensein der Tyrosinase durch Verfärbung der Schnittflächen bei den erwähnten Pilzen verraten wird, so verhält sie sich auch in den Zuckerrüben (wo sie sich in den Leitbündeln findet), Bertrand, *Bull. Soc. Chim.* 14 (1895) 21, durch Rot- und Schwarzfärbung des Saftes, Derselbe, *Compt. rend.* 122 (1896) 1215; Epstein, *Archiv f. Hyg.* 36 (1899) 140, in den Hülsenchalen der *Vicia faba*, Bourquelot u. Hérissay, *Journ. Pharm. Chim.* [6] 8 (1898) 885, in den Dahlknollen, Bertrand, *Bull. Soc. Chim.* [3] 15 (1896) 791, im Schwarzbrot, Bertrand u. Muttermilch, *Bull. Soc. Chim.* [4] 1 (1907) 837, 1048; *Ann. de l'Inst. Pasteur* 21 (1907) 838. [Die Bildung der schwarzen Oxydationsprodukte des Tyrosins (Melanine) wird nach Gessard, *Compt. rend.* 130 (1900) 1327, durch Erdalkalialze so stark beschleunigt, daß die Bildung der rotgefärbten Zwischenprodukte der Oxydation übersehen werden kann. Eine noch stärkere Aktivierung der Tyrosinasewirkung konstatierte kürzlich Bach, *Ber. d. chem. Ges.* 43 (1910) 867, beim kolloidalen Aluminiumhydroxyd und dessen Salzen.] Ferner findet sich die Tyrosinase im *Bacillus pyocyaneus*, Gessard, *Compt. rend. Soc. Biol.* [10] 5 (1898) 1033; siehe auch *Compt. rend.* 110 (1890) 418, und in anderen Bakterien, Lehmann, *Münchener med. Wochenschr.* 49 (1902) 840, siehe auch Lehmann u. Sano, *Archiv f. Hygiene* 67 (1907) 99, und man kann auch hier an einen Zusammenhang mit der Farbstoffbildung denken. Andererseits hat kürzlich Allemann (mündliche Mitteilung von Herrn Dr. Allemann, Assistent der eidgenössischen milchwirtschaftlichen Versuchstation Bern) Melaninbildung in Gegenwart von Tyrosin unter dem Einfluß des Bact. butif. Bienenstock beobachtet, siehe ferner Carbone, *Rend. Ist. Lomb.* 1906. Endlich ist die Tyrosinase von eben solch großer Bedeutung in tierischen Organismen Tintenfische und die Cephalopoden überhaupt erzeugen ihre Tinten gerade so wie die Russulaceen usw. die schwarzen Farbstoffe, die der Tyrosinoxydation entstammen [v. Fürth u. Schneider, *loc. cit.*, v. Fürth u. Jerusalem, *Hofmeister's Beiträge* 10 (1907) 131; Gessard, *Compt. rend. Soc. Biol.* 54 (1902) 1304; *Compt. rend.* 136 (1908) 631, Lesser u. Taschenberg, *Zeitschr. f. Biol.* 50 (1907) 446 S. A.; Cotte, *Compt. rend. Soc. Biol.* 55 (1903) 137]. Auch eine vor bald 100 Jahren erschienene Arbeit von Groyer Kemp, über den Farbstoff der Tintenfische, Schweigger's Beitr. z. Chem. u. Physik 9 (1813) 371 sei hier erwähnt. Analysiert wurde ein aus den Tintendrüsen isoliertes Melanin von Nencki und Sieber, Schmiedebergs Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. 24 (1888) 17. Es besaß die Zusammensetzung: C 56,34, H 3,61, N 12,84, S 0,52, O 27,19. Dieses Melanin besitzt nun nicht bloß rein chemisch eine große Analogie mit den aus melanotischen Tumoren isolierten Melaninen, Berdez u. Nencki, Schmiedebergs Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. 20 (1885) 346; Nencki u. Sieber, Ebenda 24 (1888) 17; Möbner, *Zeitschr. f. physiol. Chem.* 11 (1886) 66, 12 (1887) 229; Brandl u. Pfeiffer, *Zeitschr. f. Biol.* 26 (1890) 348; Miura, *Virchows Archiv* 107 (1887) 250; Schmiedeberg, *Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol.* 39 (1897) 1; Hansen u. Nölke, *Deutsches Archiv f. klin. Med.* 62 (1899) 847; Hoppe-Seyler, *Zeitschrift f. physiol. Chem.* 15 (1891) 179, sondern Gessard, *Compt. rend.* 136

Auch bei den verschiedenartigsten Zuckerzersetzungseaktionen¹⁾ wirkt Alkali in solchem Maße begünstigend, daß Bendix und Bickel²⁾

(1908) 1086, siehe auch Neuberg, Virchows Archiv 192 (1908) 514, konnte auch feststellen, daß hier wie dort die Melaninbildung an die Gegenwart der Tyrosinase und an deren tyrosinumwandelnde Funktion geknüpft ist. Die chemische Analogie, welche dann weiter zwischen diesen Melaninen und den Farbstoffen der Haare, Nadina Sieber, Schmiedebergs Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmacol. 20 (1885) 852; Nencki u. Sieber, Ebenda 24 (1888) 17, der Chorioidea, Scherer, Ann. Chem. 40 (1841) 1; Sieber, loc. cit.; Landoldt, Zeitschr. f. physiol. Chem. 28 (1899) 192, und der Haut [Ueber das Negelhautpigment, Abel u. Davis, Journ. of exp. med. 1 (1896) 861] besteht, sowie der Umstand, daß die melanotischen Sarkome pathologische Formen jener sind, scheint auch in all diesen Fällen auf die Tyrosinase als Urheberin des betreffenden Pigments hinzuweisen. Tatsächlich fand auch Weindl (loc. cit.) unter anderem in der Haut und im Auge Tyrosinase [siehe auch Gessard, Compt. rend. Soc. Biol. 57 (1905) 285; Phisalix, Ebenda 50 (1898) 793; Durham, Proc. Royal Soc. 74 (1904) 310; Dewitz, Archiv f. Anat. u. Physiol. (1902) 237]. Endlich könnte der Tyrosinase möglicherweise auch die als Alkaptonurie bekannte Stoffwechselanomalie zugeschrieben werden. Wie Baumann u. Wolkow, Zeitschr. f. physiol. Chem. 15 (1891) 228; Baumann, Ebenda 16 (1891) 228; siehe auch Mittelbach, Archiv f. klin. Med. 71 (1901) 50; Meyer, Ebenda 70 (1901) 443, Blendermann, Zeitschr. f. physiol. Chem. 6 (1882) 234, fanden, wird alles Tyrosin, welches von den Alkaptonurikern aufgenommen wird, als Homogentiansäure im Harn ausgeschieden, wodurch dieser beim Stehen eine schwarze Farbe annimmt (Alkalsäure der Homogentiansäure). Siehe über Alkaptonurie auch die neue Arbeit von Adler, Biochem. Zeitschr. 21 (1909) 5. Nach Falta u. Langstein, Zeitschr. f. physiol. Chem. 87 (1908) 518, Langstein u. Meyer, Archiv f. klin. Med. 78 (1908) 161; Falta, Habilitationsschrift, Naumburg 1904, Neubauer u. Falta, Biochem. Zentralbl. 3 (1904) 58; Falta, Ebenda 3 (1904) 178, vermag die Phenylaminpropionsäure dieselbe Umwandlung in Homogentiansäure zu erleiden, wie ihr parahydroxyliertes Derivat, das Tyrosin.

¹⁾ Die erste systematische Arbeit über Zuckerzersetzung durch Schwermetalloxyde und Salze stammt von Vogel, Schweiggers Beitr. z. Chem. u. Physik 13 (1815) 162. Er geht aus von den durch Baumé nach der Phlogistontheorie nur unvollkommen erklärten Veränderungen des „*Unguentum Aegyptiacum*“, welche Salbe durch Kochen von Honig mit Grünspan und wenig Essigsäure erhalten wurde. Dabei bildet sich nach Vogel, ebenso wie bei der analogen Behandlung des Milchsuckers, Rohrzuckers, der Melasse und der Manna aus dem essigsäuren Kupfer das rote „*Protokupferoxyd*“, während Kupfersulfat metallisches Kupfer gibt. Auch andere Schwermetallsalze werden durch die erwähnten Zucker zersetzt, so Queckkalberniträt zu Quecksilber und „*etwas schwarzem Oxyd*“, Sublimat zu Kalomel, Merkuracetat zu Merkuracetat, Silbernitrat zu Silber und Silberoxyd, während salzsaure Goldauflösung ein „*rotes Pulver*“ gibt (vgl. das kolloidale Gold). Nach Vogel gibt der Sauerstoff des Metalls mit dem Wasserstoff des Zuckers Wasser.

²⁾ Bendix u. Bickel, Zeitschr. f. klin. Med. 48 (1903) 79, Deutsche med. Wochenschr. 28 (1902) 3, 166

in der Sauerstoff übertragenden Funktion des Alkalis einen ausreichenden Grund zur Erklärung der Glykolyse finden und das Vorhandensein eines eigenen glykolytischen Fermentes als sehr zweifelhaft betrachten.

Für die Anschauung, daß das Alkali bei den Zuckerzersetzungssreaktionen als einziges rudimentäres „Enzym“ fungiert¹⁾, wurde vor allem die große Vereinfachung sprechen, welche durch eine solche Vorstellung gegeben wird, so wenig einwandfrei die Uebertragung der Versuchsergebnisse der Zuckerzersetzung in Natriumkarbonatlösung auf die Verhältnisse im Organismus an und für sich auch ist, da ja eine Alkaleszenz des Blutserums im physikalisch-chemischen Sinne nicht existiert. Trotzdem also der Ueberschuß der freien Hydroxylionen über die Wasserstoffionen im Blut verschwindend ist, ist es nicht ganz unberechtigt, aus den Bendix-Bickelschen Experimenten Schlüsse auf den Zuckerabbau im Organismus zu ziehen. Denn die allgemein angenommene Theorie, daß der Wirkung eines Katalysators seine intermediäre Bindung an das Substrat vorausgeht, schreibt dem Zucker die Fähigkeit zu, den zu seiner Zersetzung notwendigen Bedarf an Hydroxylionen aus der Lösung an sich zu reißen. Ist die anfangs zur Disposition stehende Menge freier Hydroxyle an den Zucker gebunden, so wird der fehlende Betrag sofort aus den Karbonaten gedeckt, und diese Nachlieferung wiederholt sich so lange, bis der Zucker seinen Hydroxylbedarf fixiert hat. Es kann sich also ein Katalysator fermentativer oder nicht fermentativer Natur im amphoteren Serum, je nach der Art des zu spaltenden Substrates, gerade so verhalten, wie wenn er in einer alkalischen oder in einer sauren Flüssigkeit zur Wirkung kommt²⁾.

¹⁾ Demgegenüber hatte Lépine, Compt. rend. 110 (1890) 742, 1814, 112 (1891) 146, 411, 604, 1185, 113 (1891) 8, 120 (1895) 139, das von Claude Bernard, Leçons sur le diabète, beobachtete Verschwinden des Zuckers im Blut auf das Vorhandensein eines eigentlichen glykolytischen Ferments bezogen, welches letzteres von Spitzer, Pflügers Archiv 60 (1895) 303, Berliner klin. Wochenschr. 31 (1894) 949, u. Salkowski, Virchows Archiv 147 (1897) 1, als eine generelle Oxydase angesprochen wird, während Lépine (loc. cit.), Jacoby, Virchows Archiv 157 (1898) 285, u. Blumenthal, Zeitschr. f. physik. u. diätet. Therapie (1898) 250 [vgl. auch Kraus, Zeitschrift f. klin. Med. 21 (1892) 315], ein spezifisches zuckerspaltendes Enzym annehmen.

²⁾ Wie schon im vorigen Kapitel betont wurde, sind daher die Aciditäts- und Alkaleszenzbestimmungen nach der titrimetrischen Methode keineswegs überflüssig, wie Höber, Physikalische Chemie der Zelle und des lebenden Gewebe (loc. cit.), annimmt. Denn wenn das Ferment oder das Substrat imstande ist, die aktivierenden oder katalysierenden Hydroxylionen während der betreffenden Re-

Als alleiniger Katalysator fungiert das Alkali jedenfalls bei dem Mooreschen¹⁾ und Böttcherschen²⁾ Nachweis der Dextrose im Harn. Bei der Trommerschen und Nylanderschen Probe wirkt vielleicht Kupferoxydhydriat bzw. Wismutnitrat, und bei der Knapp-schen Methode Cyanquecksilber, welches letzteres Sachße³⁾ durch Jod-quecksilber und Jodkalium ersetzt hat, neben der passiven Funktion aktivierend auf das katalysierende Alkali.

Durch die grundlegenden Untersuchungen von Soxhlet⁴⁾ über das Verhalten der Zuckerarten zu alkalischen Kupfer- und Queck-silberlösungen, sowie die Arbeiten von Urech⁵⁾ über den Einfluß der Quantität der Bestandteile der Fehlingschen Kupferlösung sind die ungemein wechselnden Einflüsse einer Variierung der Kupfer-, Zucker-, Alkali- und Wassermenge klargestellt worden.

Noch komplizierter gestalten sich die Verhältnisse bei der Pel-letschen Probe, welche sich gleichzeitig der vier Substanzen: Kupfer-sulfat, Kochsalz, Soda und Chlorammonium bedient, von denen Schade⁶⁾ annimmt, daß sie sämtlich als Katalysatoren fungieren⁷⁾.

Im Zusammenhang mit den erwähnten Zuckerzersetzen mögen

aktionen an sich zu binden, so sagt die ursprünglich vorhandene Menge freier Hydroxyle gar nichts über die Menge der tatsächlich in einer intermediären Re-aktion beteiligten OH-Ionen aus. Auch die titrimetrische Alkaleszenz ist hierfür kein Maß; sie gibt aber gleichsam die maximale Defensivkraft des Serums an (vgl. Hamburger, Osmotischer Druck und Ionenlehre). Man könnte zur Veranschaulichung dieser Verhältnisse das folgende Bild wählen: Die freien Hydroxylionen, die sich ursprünglich im Serum befinden, entsprechen der Vorhut eines Heeres. Wird dieselbe gefangen genommen, so wird sie aus dem Truppenkörper, so oft als nötig ist, ergänzt. Die titrimetrische Alkaleszenz kann nun mit der Gesamtstärke dieses Truppenkörpers verglichen werden, von dessen Kapazität in letzter Linie die Wehrfähigkeit abhängt. Anders liegen die Verhältnisse bei Körperflüssigkeiten von ausgeprägt saurem oder ausgeprägt basischem Charakter, bei denen also die Zahl der im Moment zur Disposition stehenden freien H- oder OH-Ionen so groß ist, daß eine Nachlieferung aus einem Reservoir nicht in Frage kommt. Unter solchen Bedingungen, wie sie z. B. für den normalen Magensaft vorliegen, hat natürlich nur die Bestimmung der freien Wasserstoffionen einen Sinn.

¹⁾ Das Alkali wird in Form von Kalilauge angewendet.

²⁾ Das Alkali wird in Form von Soda angewendet.

³⁾ Sachße, Farbstoffe, Kohlehydrate und Proteinsubstanzen, Leipzig 1877.

⁴⁾ Soxhlet, Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 21 (1880) 227.

⁵⁾ Urech, Ber. d. chem. Ges. 16 (1883) 2786, 17 (1884) 495.

⁶⁾ Siehe Schade, Münchener med. Wochenschr. 52 (1905) 1088, 1718.

⁷⁾ Gegen die Schadesche Ansicht (vorige Fußnote), daß diese Metallverbindungen als Katalysatoren fungieren, ist einzuwenden, daß dieselben, mindestens zum Teil, bei der Reaktion eine Veränderung erfahren.

auch die interessanten Versuche von Cohnheim¹⁾ Erwähnung finden, wonach Muskel- und Pankreassaft, jeder für sich allein, Glukose nicht zu spalten vermögen, während der Mischung der beiden Preßsäfte eine glatte Spaltungsfähigkeit zukommt. Demgegenüber weist Šimaček²⁾ darauf hin, daß es ihm gelungen sei, aus Pankreas ein allein schon zuckerzersetzendes Enzym zu erhalten.

Ebenso ist durch die ausgezeichneten Untersuchungen von Stoklasa und seinen Mitarbeitern³⁾ sowie von Arnheim und Rosenbaum⁴⁾ zweifellos der Nachweis erbracht worden, daß die Fähigkeit einer alkoholischen Zuckerspaltung den verschiedensten Organpreßsäften zukommt⁵⁾.

Immerhin ist eine Verstärkung der Enzyme bei gemischter Herkunft der Preßsäfte (Pankreas und Muskel) wahrscheinlich und steht im Einklang mit der Rolle, welche nach v. Mering und Minkowski⁶⁾ der inneren Sekretion der Pankreasdrüse bei der Verarbeitung der Glukose zukommt; denn wird durch Exstirpation oder Erkrankung die Pankreasdrüse eliminiert, so tritt Diabetes mellitus auf, wenn nicht außer dem Pankreas auch zugleich die Nebenniere entfernt wird⁷⁾. Wie der Pankreasdrüse, so kommen auch anderen Drüsensekreten aktivierende Funktionen gegenüber den Stoffwechselvorgängen zu, und ein Ausfall der normalen Drüsenfunktionen hat daher die schwersten Störungen im Gefolge.

Ein Ausfall der Nebenniere bedingt die Addisonsche Krankheit, ein Ausfall oder eine Funktionsstörung der Schilddrüse bedingt die thyrioprive Kachexie sowie den Kretinismus und hängt eng mit dem Symptomenkomplex der Basedowschen Krankheit zusammen. Die Einverleibung von Schilddrüse kann wenigstens partiell die natürlichen Existenzbedingungen des Organismus wieder herstellen, und

¹⁾ Cohnheim, *Zeitschr. f. physiol. Chem.* 39 (1903) 336, 42 (1904) 401, 43 (1904/05) 547.

²⁾ Šimaček, *Zentralbl. f. Physiol.* 17 (1903) 3.

³⁾ Stoklasa, *Pfügers Archiv* 101 (1904) 311, *Ber. d. chem. Ges.* 38 (1905) 664; *Zentralbl. f. Physiol.* 16 (1902) 712, 17 (1903) 1, 465; Stoklasa, Jelínek u. Viteck, *Hofmeisters Beitr.* 3 (1903) 460; Stoklasa u. Cejny, *Ber. d. chem. Ges.* 36 (1903) 4058; M. Herzog, *Hofmeisters Beitr.* 2 (1902) 102; siehe auch das Kapitel: Den katalytischen verwandte Erscheinungen, S. 252.

⁴⁾ Arnheim u. Rosenbaum, *Zeitschr. f. physiol. Chem.* 40 (1903/04) 220.

⁵⁾ Vgl. auch Foinschmidt, *Compt. rend.* (1903) 1340.

⁶⁾ v. Mering u. Minkowski, siehe Literatur in v. Merings Lehrbuch (Kapitel über den Diabetes mellitus), sowie in Zieglers Pathologie.

⁷⁾ Siehe im folgenden über die Hormone S. 553, 554.

Hand in Hand mit der Regeneration geht eine Steigerung der Oxydationsprozesse (vermehrter Sauerstoffverbrauch und erhöhte Kohlen säureausscheidung) um 10—20 % ¹⁾. Eine Erhöhung der Oxydationsenergie des Organismus bewirkt auch die Verfütterung des Oophorins ²⁾.

Erwähnt sei ferner die Beobachtung von Leo Loeb ³⁾, daß „das Blut jeder Tierart schneller unter dem Einfluß der tierischen Gewebe seiner eigenen Art oder einer verwandten Art koaguliert als unter dem Einfluß der Gewebe einer entfernteren Art“.

Wird Serum von dem gleichen Tier zugesetzt, welches das Fibrinferment geliefert hat, so bedingt dies eine Beschleunigung der Wirkung. Denselben Einfluß übt auch ein Zusatz von Bakterienprodukten aus ⁴⁾.

Von analytischer Bedeutung ist die von Schlagdenhauffen ⁵⁾ aufgefundene und von Schaer ⁶⁾ bestätigte durch Alkaloide ⁷⁾ bewirkte Steigerung der katalytischen Beschleunigung, welche Hg-Salze auf die Oxydation der Guajak tinktur und analoger Substanzen ausüben. Schlagdenhauffen hat diese Aktivierung des Sublimats und anderer Quecksilbersalze mittels der Alkaloide zur Unterscheidung der letzteren von den glykosidischen Bitterstoffen nutzbar gemacht.

Um eine spezifische, den Alkaloiden allein zukommende Wirkung handelt es sich dabei zum Nachteil der neuen Unterscheidungsmethode freilich nicht. Schaer weist darauf hin, daß sie auch den unlöslichen Erdkarbonaten, den Alkaliboraten, Acetaten und anderen Körpern eigentümlich ist, welche einen schwach basischen Charakter tragen, wie sich denn überhaupt basische Substanzen im allgemeinen als Beschleuniger oxydativer Prozesse bewährt haben ⁸⁾. Hier handelt es sich also ebenfalls um eine Aktivierung durch Hydroxylionen, deren Konzentration jedoch eine bestimmte, niedrige Grenze nicht überschreiten darf ⁹⁾. Auch bei der Quecksilber-, Silber- und Eisentherapie,

¹⁾ v Noorden, Die Fettsucht, 1901, in Nothnagels Spezieller Pathol. u. Therapie S. 145.

²⁾ Vgl Loewy u. Richter, Du Bois Archiv Suppl (1889) 174.

³⁾ Journ. of medical research 10 (1903) 407; Hofmeisters Beitr. 5 (1904) 534.

⁴⁾ *Streptococcus pyogenes aureus*.

⁵⁾ Schlagdenhauffen, Union pharmaceutique 15 (1874) 87

⁶⁾ Schaer, Ann Chem. 323 (1902) 59. Siehe auch die vielen anderen daselbst beschriebenen Aktivierungen.

⁷⁾ Ueber einen anderen Einfluß der Alkaloide in der Katalyse siehe Brown u. Neilson, Amer. Journ. Physiol. 13 (1905) 427.

⁸⁾ Vgl die Untersuchungen von Manchot (loc. cit. S. 235) im Kapitel: Den katalytischen verwandte Erscheinungen. Schade, Archiv d. Pharm. 243 (1905) 198.

⁹⁾ Vgl. die durch OH bewirkte Aktivierung fermentativer Prozesse

für welche Schade¹⁾ das katalytische Moment und seine grundlegende Bedeutung in konsequenter Weise klargelegt hat, kommt häufig eine Aktivierung der katalytischen Wirkung der kolloidalen Metalle²⁾ von seiten der Hydroxylyonen der Gewebsflüssigkeiten in Betracht. Auch Vorgänge anderer Art sind einer Aktivierung durch Alkaloide zugänglich. Insbesondere wird die Wirkung der Narcotica durch verschiedene Alkaloide enorm gesteigert. Die häufig in Anwendung kommende Morphiuminjektion vor der Applizierung eines der gebräuchlichen Narcotica ist kürzlich durch Bürgi³⁾ studiert, nach jeder Richtung hin wissenschaftlich durchgearbeitet und auf eine breitere Basis gestellt worden. Unter anderem stellte Bürgi die interessante Tatsache fest, daß schon minimale Morphiummengen, mit Urethan kombiniert, eine weit intensivere Wirkung entfalten als größere Mengen der Komponenten für sich allein, und in gleicher Weise vermag ein anderes Alkaloid, das Skopolamin, das Urethan zu aktivieren⁴⁾. Ferner verstärken sich die beiden genannten Al-

¹⁾ Schade, Eine neugewonnene experimentelle Grundlage für die Erklärung der Quecksilber-, Silber- und Eisen-therapie, Leipzig 1904.

²⁾ Nach Schade (loc. cit.) soll die kolloidale Form der Metalle für deren Wirkung im Organismus am günstigsten sein, da sie bei einem Minimum an Material und daher relativ geringer Giftigkeit ein Maximum der katalytischen Heilwirkung entfaltet.

³⁾ Bürgi, Die Wirkung von Narcotikakombinationen, Deutsche med. Wochenschrift (1910) Nr. 1 u. 2; Vortrag vor der Berner chem. Ges., 27. Mai 1910.

⁴⁾ Obschon sich Bürgi des Begriffs der Aktivierung nicht bedient, habe ich demselben hier in Anwendung gebracht; denn dieser Begriff ist ein rein klassifikatorischer, unter welchen sich Verstärkungen verschiedenster Art subsummieren lassen, unabhängig von den meisten Erklärungen, welche man für die einzelnen Fälle zu geben versucht. Die Erklärung Bürgis setzt allerdings voraus, daß eine Verstärkung der Wirkung dann zustande komme, wenn die Substanzen verschiedenartigen Gruppen angehören, die an verschiedenen Zellrezeptoren im Körper verankert werden; bei Substanzen, die am selben Zellrezeptor angreifen, würde demgegenüber die Wirkung nur eine additive sein. Diese Annahme von zwei prinzipiell verschiedenen Narcoticaarten, welche die schöne Overton'sche Theorie der Narcoticawirkung durchbricht, besitzt jedoch keine andere Stütze als die der ungleichen physiologischen Wirkungsart der verschiedenen Narcotica, und diese läßt sich auf dem Boden der Overton'schen Theorie ohne die Hilfsvorstellung verschiedener Zellrezeptoren auch erklären. Sämtlichen Narcotics ist nach Overton das gemeinsam, daß sie von den Lipoiden der Zellen aufgenommen werden und vermöge dieser Aufnahme die als Narkose bezeichnete vorübergehende Funktions- auschaltung der Zellen bedingen, die möglicherweise in einer Hemmung bestimmter chemischer Reaktionen in der Zelle besteht. Außer dieser, nur mit einer Lösung, nicht aber mit einer chemischen Bindung Hand in Hand gehenden spezifischen Narcoticawirkung kommt dann bei den sog. basischen Narcotics noch eine che-

kaloide unter sich Während vom Morphinum allein 0,025 pro Kilogramm Körpergewicht notwendig sind, um beim Kaninchen eine beginnende Narkose zu erzeugen, bewirken schon 0,01 Morphinum eine 2 Stunden währende Narkose, wenn gleichzeitig nur 0,0005 Skopolamin zugegen sind, obschon das Skopolamin für sich allein, selbst in großen Dosen, keine Narkose hervorruft¹⁾. Auch Antipyretica vermögen die Wirkung der Narcotica zu steigern, und ganz allgemein ist bei Arzneimischungen die Möglichkeit einer wechselseitigen Aktivierung in Betracht zu ziehen. So steigert unter anderem das Kokain die mydriatische Wirkung des Atropins, und kürzlich haben Fröhlich und Loewi²⁾ gezeigt, daß Intensität und Dauer des gefäßverengenden Einflusses des Adrenalin durch für sich allein wirkungslose Kokainmengen beträchtlich erhöht werden³⁾.

Bis hierher haben wir es sowohl bei den Katalysen, wo ein an und für sich indifferenten Hilfsstoff als Aktivator fungierte, wie bei den wechselseitigen Aktivierungen zweier funktionell gleichwertiger oder meist ungleichwertiger⁴⁾ Katalysatoren mit Fällen zu tun gehabt, wo „Katalysator und Hilfsstoff“ oder „Ferment und Co-Ferment“ oder „Enzym und Zymoexzitor“ eine voneinander unabhängige Existenz führten

Demgegenüber finden sich in der Natur Enzyme, welche die ihren Anforderungen entsprechende optimale Konzentration des Zymoexzitators im Kampf ums Dasein herausgefunden und an sich gebunden haben.

Die grundlegenden Untersuchungen über solche mit ihrem Co-Ferment eng verbundenen Fermente verdanken wir Bertrand⁵⁾. Der-

mische Verankerungsfähigkeit mit den Zellen hinzu, die völlig ausreicht, um die bestehenden Unterschiede in der Art der eintretenden Narkose zu erklären. Siehe hierüber auch Höber, Die physikalische Chemie der Zelle und der Gewebe, 1906, S. 194. Jedenfalls wird man so lange an der Vorstellung, daß es sich hier um eine Aktivierung handelt, festhalten dürfen, bis der experimentelle Nachweis erbracht ist, daß bei einzelligen Lebewesen niemals eine potenzierte Wirkung durch Narcoticagemische zu erzielen ist.

¹⁾ Die Wirkung der aktivierenden, nur in Spuren vorhandenen Substanz ist um so auffallender, je näher die Menge der anderen Substanz der Grenze steht, bei welcher sie eine beginnende Narkose hervorzurufen vermag.

²⁾ Fröhlich u. Loewi, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmacol. 62 (1910) 159.

³⁾ Ein Gemisch von Adrenalin und Kokain ist schon seit mehreren Jahren in der zahnärztlichen Praxis in Gebrauch.

⁴⁾ Bei der Lipase z. B. übersteigt deren fettspaltende Wirkung die Fettspaltung, welche die aktivierenden Wasserstoffionen ihrerseits ausüben, um ein bedeutendes.

⁵⁾ Bertrand, Compt. rend. 118 (1894) 120, 266, 1215, 121 (1895) 166, 122

selbe entdeckte, daß die Laccase¹⁾, das Oxydationsferment des Lackbaumes, durch einen konstanten Gehalt an Mangan ausgezeichnet ist, der eine Beziehung zur fermentativen Funktion nahe legte.

In Verfolgung dieser Beziehung fand Bertrand, daß die durch fraktionierte Fällung mit Alkohol erhaltenen Oxydaseportionen eine mit ihrem verschiedenen Mangangehalt korrespondierende, ungleiche oxydative Wirkung ausübten²⁾. Auch konnte Bertrand einer durch Manganentziehung entaktivierten Laccase die frühere Wirksamkeit durch einen Manganzusatz zurückgeben.

Ein Vergleich der Mangan- und Laccasewirkung, getrennt und gemischt, ergab folgende Werte, gemessen durch die bei 15° von einer 1%igen Hydrochinonlösung absorbierte Sauerstoffmenge:

Mangansulfat (1 mg Mn) für sich allein	0,3 ccm absorb. O ₂
Laccase aus Luzerne nach Manganentzug	0,2 „ „ „
Laccase aus Luzerne nach Manganentzug + MnSO ₄ (1 mg Mn)	6,8 „ „ „

Gemäß der organischen Bindung der Mangansalze handelt es sich hier nicht um eine Wirkung von Manganionen. Vielmehr führte eine vergleichende Prüfung der Mangansalze auf ihre katalytische Wirksamkeit Bertrand zu dem Resultat, daß dieselbe abnimmt mit der Zunahme der Stärke der in dem Mangansalz enthaltenen Säure. Das wenig dissoziierte, dafür aber um so kräftiger hydrolytisch³⁾ gespaltene Mangansuccinat ergab eine mehr als 10mal stärkere Oxydationsbeschleunigung als die Salze der starken Mineralsäuren.

Es kann daraus gefolgert werden, daß die Bindung des Mangans

(1896) 1132, 123 (1896) 403, 124 (1897) 1082, 1355; Ann. Chim. Physiol. [7] 12, 115; Bull. Soc. Chim. [8] 17 (1897) 619, 753; Bertrand u. Bourquelot, Compt. rend. 121 (1895) 728; Bull. Soc. Mycol. 12 (1896) 18, 27; Bourquelot, Compt. rend. 123 (1896) 200, 315, 423; Journ. Pharm. Chim. [6] 4 (1896) 145, 241; Compt. rend. Soc. Biol. 49 (1897) 25; Stille, Ann. Chem. 163 (1872) 160

¹⁾ Die Laccase, deren erste Beobachtung auf Yoschida, Journ. Chem. Soc. 5 (1888), zurückzuführen ist, oxydiert Hydrochinon zu Chinon, Pyrogallol, Gallussäure, Tannin zu den entsprechenden Oxydationsprodukten und bräunt die Guajakfäule. Die Polyoxybenzole nehmen Sauerstoff in gleicher Reihenfolge auf, wie sie sich als photographische Entwickler eignen. Resorcin absorbiert sehr wenig; ebenso Metaamidophenol und Metadiamin.

²⁾ Erwähnt sei hier auch der das Wachstum der Pflanzen anregende Einfluß eines Zusatzes von Mangansulfat zum Boden. Die Pflanzen zeigen eine ungleiche Empfänglichkeit gegenüber der Manganwirkung [Takeuchi, Journ. Coll. Agric. Tokyo 1 (1909) 207]. In ähnlicher Weise kann das Wachstum der Tiere durch Schwermetallsalzgaben, z. B. Sublimat, angeregt werden.

³⁾ Die Hydrolyse geht auch daraus hervor, daß die organischen Mangansalze Mangandioxyd absetzen.

an das amphotere Ferment eine noch weitere Stärkung seiner Wirksamkeit im Gefolge haben muß, wie denn auch Bertrand die Oxydasen als Mangansalze schwacher, kompliziert gebauter organischer Säuren betrachtet.

Es spricht hierfür, daß Trillat¹⁾ in eiweißhaltigen, schwach alkalischen Lösungen kräftige Oxydationswirkungen durch Mangansalze erzielen konnte. Es kann dieses Resultat als eine Stütze angesehen werden für die Anschauung von Ruff²⁾, daß eine Fermentwirkung im eigentlichen Sinne bei der Laccase und ähnlichen Substanzen überhaupt nicht vorhanden ist. Es wurde sich nur um eine durch den Modus der organischen Bindung verstärkte Mangansalzkatalyse handeln. Hiergegen spricht jedoch, daß es Bach³⁾ kürzlich gelungen ist, völlig mangan- und eisenfreie Oxydasepräparate⁴⁾ von großer Wirksamkeit zu gewinnen⁵⁾. Auf die primäre oxydative Tätigkeit dieser Fermente würde die Gegenwart von Metallverbindungen somit keinen Einfluß ausüben. Dagegen kommt den letzteren nach Bach eine indirekte Beschleunigung des fermentativen Oxydationsprozesses zu, indem sie die primär entstehenden Oxydationsprodukte weiter umwandeln, wodurch diese aus dem Reaktionsgleichgewicht entfernt werden, so daß ein Weiterschreiten des fermentativen Primarvorgangs ermöglicht wird. Es ist dies im Prinzip genau dieselbe Ansicht, wie ich sie vor 3 Jahren allgemein für oxydative Katalysen durch Metallverbindungen und Fermente geäußert habe⁶⁾.

Das nämliche wie für die Laccase gilt für die manganhaltige Oxydase, welche nach Carles⁷⁾ den Geruch der Valerianawurzel beim Trocknen bedingt, und für das von Khouri⁸⁾ in den Blättern von *Corchorus olitorius* gefundene Oxydationsferment

¹⁾ Trillat, Compt. rend. 137 (1903) 922, 138 (1904) 94, 274; Bull. Soc. Chim. 31 (1904) 807.

²⁾ Ruff, siehe Oppenheimer, Fermente S. 368, 369.

³⁾ Bach, Ber. d. chem. Ges. 43 (1910) 364.

⁴⁾ Auch die den Oxydasen nahe verwandte Peroxydase ist mangan- und eisenfrei, wie Rosenfeld, Dissert., Petersburg 1906; de Stöcklin, Dissert., Genf 1907, sowie Bach u. Tscherniack, Ber. d. chem. Ges. 41 (1908) 2845, gezeigt haben.

⁵⁾ Bach betrachtet dieses Ergebnis als einen Beweispunkt für seine Peroxydtheorie der Oxydasen, nach welcher die Oxydasen in völliger Analogie zu der sauerstoffübertragenden Wirkung des Benzaldehyds auf Indigoblau funktionieren.

⁶⁾ Woker, Probleme der katalytischen Forschung Leipzig 1907.

⁷⁾ Carles, Journ. Pharm. Chim. [6] 12 (1900) 148.

⁸⁾ Khouri, Bot. Jahresber. 2 (1900) 44.

Analoge Verhältnisse bestehen nach Bertrand bei der Pektase¹⁾, welche als Co-Ferment das Calcium enthält.

Ferner kommt dem organisch gebundenen Eisen in dem von Spitzer²⁾ untersuchten Lebernucleoproteid, in der von Sarthou³⁾ isolierten „*Schinoxydase*“ aus *Schinus molle* und in der von Vadam⁴⁾ in den Stengeln und Blättern von *Helleborus* aufgefundenen Oxydase⁵⁾ eine die Wirkung des Oxydationsfermentes steigernde Funktion zu⁶⁾. Das nämliche gilt für das Hämoglobin⁷⁾ und seine eisenhaltigen Abkömmlinge⁸⁾, sowie für die kupferhaltigen Eiweißkörper, welche gewisse Krebse in den japanischen Meeren an Stelle des Hämoglobins aufweisen. Auch das mit dem Hämoglobin genetisch verknüpfte, aus einer gemeinsamen Wurzel stammende Chlorophyll entwickelt bei der Photosynthese aktivierende Eigenschaften.

Wie schon im VI. Kapitel ausgeführt wurde, beschleunigt der Blattfarbstoff durch Sensibilisierung die Assimilation, welche sich⁹⁾ außerhalb des pflanzlichen Organismus nur dann vollzieht, wenn das durch Glycerin aus den Blättern extrahierte Assimilationsferment und sein im Blattpulver enthaltenes Co-Ferment zusammengegeben werden.

Ganz allgemein kann man endlich alle früher behandelten Aktivierungen fermentativer Prozesse durch Licht usw. den soeben besprochenen Aktivierungen durch chemische Agenzien anreihen¹⁰⁾.

¹⁾ Pektase wird ein im Saft von Möhren und anderen Pflanzen aufgefundenes Ferment genannt, welches die Gerinnung einer Lösung des Pektins, das sich in vielen Früchten und Wurzeln findet, veranlaßt.

²⁾ Spitzer, *Phägers Archiv* 67 (1897) 615; vgl. auch Ebenda 60 (1895) 308, 76 (1899) 192; *Ber. d. chem. Ges.* 28 (1895) 567.

³⁾ Sarthou, *Journ. Pharm. Chim.* [6] 11 (1900) 482, 583, 13 (1901) 464

⁴⁾ Vadam, *Bot. Jahresber.* 2 (1899) 63.

⁵⁾ Auch bei anderen Fermenten ist die Existenz von Co-Fermenten, wie schon mehrmals berührt wurde, sehr wahrscheinlich. Ein solches besitzt, wie es scheint, auch die Zymase (siehe Lebedew, *Biochem. Zeitschr.* 10 (1908) 454, 20 (1909) 114).

⁶⁾ Siehe ferner über eisenhaltige Oxydasen: Slowtzow, *Zeitschr. f. physiol. Chem.* 31 (1900) 227; Issajew, Ebenda 45 (1905) 331

⁷⁾ Schade, *Münchener med. Wochenschr.* 52 (1905) 1713, gelang der Nachweis, daß auch die Hämoglobinasche imstande ist, katalytische Wirkungen auszuüben.

⁸⁾ Nach Ostwald, *Verhandl. d. Ges. d. Naturforscher u. Ärzte* 1 (1901) 200, besitzt das noch eisenhaltige Spaltungsprodukt des Hämoglobins, das Hämatin, ebenfalls sauerstoffübertragende Fähigkeiten.

⁹⁾ Macchiati, *Compt. rend.* 135 (1902) 1128.

¹⁰⁾ Zu außerordentlich interessanten Ergebnissen haben hier vor allem die schönen Untersuchungen von Wolfgang Ostwald, *Biochem. Zeitschr.* 10 (1908) 1, geführt, bei der die Einwirkung des Lichtes auf die Oxydationsprozesse der Tiere

Die Brücke zwischen den eisenhaltigen Oxydationsfermenten und den manganhaltigen Oxydasen repräsentiert eine in den Teeblättern gefundene Oxydase, welche sowohl Eisen als Mangan enthält¹⁾

Möglicherweise spielt hier das Eisen nicht nur die Rolle eines Ersatzes der entsprechenden Menge Mangan oder umgekehrt, sondern es können sich die beiden verschiedenen Metalle noch wechselseitig in ihrer Wirkung auf die betreffende Oxydase aktivieren.

Daß eine solche doppelte Aktivierung durch zwei Zymoexzitatoren möglich ist, beweisen die Versuche von Stassano²⁾, welcher bei der Oxydation des Guajakols durch Luftauerstoff die beschleunigende Wirkung, welche die Laccase³⁾ auf diesen Prozeß ausübt, noch weiter durch Spuren von Sublimat (Konz. 1 : 13 000 000) zu steigern vermochte, während höhere Konzentrationen (1 : 13 000) die Reaktion hemmten. Der Neutralpunkt⁴⁾ liegt bei einer Sublimatkonzentration von 1 : 130 000.

Diese schon im vorigen wiederholt betonte Umwandlung der Beschleunigung in eine Verzögerung, wenn die Konzentration des Aktivators einen bestimmten Wert überschreitet⁵⁾, ist den paradoxen Versuchen anzureihen, bei denen zwei positive Katalysatoren eine negative Resultierende ergeben. Auch hier hat die grundlegende Arbeit von Brode⁶⁾ typische Beispiele geliefert.

Derselbe zeigte, daß die starke Beschleunigung, welche die Reaktion zwischen Wasserstoffperoxyd und Jodwasserstoff durch die Gegenwart von Wolframsäure erfährt, durch Eisensalz gehemmt wird, das für sich allein die Reaktion beschleunigt. Es erscheint dieser Befund um so merkwürdiger, als die Wirkung der Wolframsäure

studiert hat. Unter vielen anderen interessanten Tatsachen fand er, daß die phototropischen Reaktionen in nahem Zusammenhang zu der Gewebeatmung stehen. Positiv phototropische Tiere sind katalasereich und peroxydasearm, negativ phototropische sind umgekehrt peroxydasereich und katalasereich.

¹⁾ Vadam, loc. cit.

²⁾ Stassano, Compt. rend. Soc. Biol. 58 (1906) 891, 893

³⁾ Ebenso wirkt Sublimat auch beschleunigend auf die Tyrosinase.

⁴⁾ Es soll darunter der Punkt verstanden werden, welchem eine Quecksilberkonzentration entspricht, bei der die katalytische Beschleunigung des Fermentprozesses durch das Metallsalz und die Hemmung infolge einer Schädigung des Fermentes sich gerade kompensieren, so daß die Reaktionsgeschwindigkeit gleich groß ist wie ohne Zusatz.

⁵⁾ Daß ganz analog auch eine sukzessive Temperaturerhöhung von einem gewissen Punkt an zur Folge hat, daß die zunehmende Schädigung des Fermentes die beschleunigende Wirkung der Temperaturerhöhung überwiegt, wurde schon im Kapitel: Definition und Gesetze der Katalyse erwähnt

⁶⁾ Brode, Zeitschr. f. physik. Chem. 37 (1901) 257.

chemisch so nahe stehenden Molybdänsäure durch den Eisenzusatz in ganz normaler Weise beschleunigt wird

Nach Brode ist die Bildung einer inaktiven komplexen Verbindung zwischen der Wolframsäure und dem Eisensalz anzunehmen, wodurch die gegenseitige Inaktivierung der beiden Katalysatoren eine einfache Erklärung findet.

Ebenso fand Milbauer¹⁾ für die Wasserstoffoxydation durch Schwefelsäure bei Kombination des positiv katalysierenden Quecksilbersulfats mit dem ebenfalls positiven Selen, daß dieses die Wirkung des Quecksilbersulfats völlig zu vernichten vermag, und bei Kombination des Quecksilbersulfats mit dem an und für sich ebenfalls gleichsam wirkenden Platin kommt das letztere überhaupt nicht zur Geltung. Es sieht so aus, als ob Quecksilbersulfat allein zugegen wäre, und beim Zusammenwirken von Platin und Selen verhält sich das Platin in derselben Weise²⁾. Auch in Gemischen von Thoriumsulfat und Cersulfat verschwindet die Wirkung des Thoriumsalzes fast ganz gegenüber derjenigen des Cers.

Endlich läßt sich die gewöhnliche Eisensalzkatalyse der Wasserstoffperoxyd-Jodwasserstoffreaktion, wie schon Schönbein³⁾ bekannt war, durch den Zusatz einer Säure hemmen.

Die Wechselwirkung zwischen positiven und negativen Katalysatoren.

Ziemlich kompliziert liegen die Verhältnisse für die Koppelungsversuche zwischen positiven und negativen Katalysatoren, welche Ti⁴⁾ bei der Sulfitoxydation angestellt hat.

Bei der Kombination des noch in einer Konzentration von $\frac{1}{100000000}$ Grammmolekül im Liter beschleunigenden Kupfersulfats mit dem ausgesprochensten negativen Katalysator, dem Zinnchlorid, das für sich allein in einer Konzentration von $\frac{1}{10000}$ norm. die Reaktion praktisch zum Stillstand bringt, ergab sich, daß bei geringer Kupferkonzentration dessen Einfluß verschwindend ist. Mit steigender Kupfermenge macht sich jedoch dessen Wirkung unverhältnismäßig rasch

¹⁾ Milbauer, Zeitschr. f. physik. Chem. 57 (1907) 649

²⁾ Eine geringere Abschwächung erfährt die Platinwirkung durch die Gegenwart von arseniger Säure.

³⁾ Schönbein, Journ. f. prakt. Chem. 79 (1859) 86.

⁴⁾ Titoff, Zeitschr. f. physik. Chem. 45 (1903) 641.

geltend¹⁾ Die Versuchsergebnisse stehen in Übereinstimmung mit der Annahme, daß entweder nur die beiden entgegengesetzten Katalysatoren eine Verbindung miteinander eingehen, oder aber, daß sich das Sulfit mit dem Kupfer- und Zinnsalz an dem Aufbau eines gemeinschaftlichen Komplexes beteiligt.

Fungiert Mannit als negativer Katalysator und ist das Verhältnis der beiden Katalysatoren gleich, die absolute Menge aber veränderlich, so wächst anfangs mit steigendem Zusatz die Geschwindigkeit, um dann abzunehmen, sobald die Mannitmenge der Sulfitkonzentration gleich geworden ist.

Zahlreiche Koppelungen sowohl zwischen positiven wie zwischen positiven und negativen Katalysatoren hat ferner Milbauer²⁾ bei der Oxydation des Wasserstoffs durch konzentrierte Schwefelsäure untersucht.

Bei Kombination des positiv wirksamen Quecksilbers mit dem negativen Kupfer³⁾ ergab sich, daß Quecksilber und Kupfer nicht einfach gemäß ihrer Differenz die Reaktion beeinflussen, sondern daß die beobachteten Wirkungen hoher lagen als der berechnete Differenzwert.

Es sind sogar ins Gebiet der Neutralsalzwirkung gehörige Fälle bekannt, wo dem gemeinsamen Einfluß eines positiven und eines negativen Katalysators eine Reaktionsbeschleunigung entspricht, welche größer ist als diejenige, welche der positive Katalysator allein hervorbringt. Es vermag z. B., wie schon früher bemerkt, die Katalase in physiologischer Kochsalzlösung das Wasserstoffperoxyd energischer zu zersetzen als in Wasser⁴⁾, obschon das Kochsalz einen schützenden Einfluß auf das Peroxyd ausübt.

Dieses merkwürdige Resultat kommt dadurch zustande, daß das Kochsalz nicht nur das Substrat, sondern auch das Ferment zu beeinflussen vermag, und daß die letztere in positivem Sinne sich äußernde Wirksamkeit überwiegt⁵⁾.

¹⁾ Es bezieht sich dies auf Versuche, bei denen erst Zinnsalz und dann Kupfersalz zugesetzt wurde.

²⁾ Milbauer, Zeitschr. f. physik. Chem. 57 (1907) 649.

³⁾ Diese allen Analogieschlüssen zuwiderlaufende negative Wirksamkeit des Kupfers hängt mit der Bildung und Ausscheidung von $\text{CuSO}_4 + \text{Aq}$ zusammen. Bei Temperaturen über 280° zersetzt sich dieses Hydrat jedoch, und das Kupfer erscheint dann als positiver Katalysator.

⁴⁾ Deutsche med. Wochenschr. 43 (1907) 33

⁵⁾ Ebenso verhalten sich die Toxine.

Daß diese Verstärkung der Fermentaktivität¹⁾ durch physiologische Kochsalzlösung von Bedeutung ist für die Bedingungen, unter denen die Fermente im normalen und pathologisch veränderten Organismus arbeiten, ist ohne weiteres klar. Das Darniederliegen aller vitalen Prozesse, welches schwere Infektionskrankheiten kennzeichnet, mag zum Teil vielleicht mit dem Sinken des Salzgehaltes bei Typhus²⁾ usw. im Zusammenhang stehen. Durch das Sinken des Salzgehaltes konnte der Organismus, außer einer Verringerung der Virulenz der Toxine³⁾, eine Kompensation der durch die erhöhte Temperatur bedingten, gewebeschaädigenden Steigerung der osmotischen Druckkräfte erzielen⁴⁾.

Daß Fermente und Toxine im Organismus auch durch nicht salzartige dem Körper normalerweise angehörende oder künstlich eingeführte Stoffe paralytisiert werden können, wurde schon hier und dort gestreift.

Es gehört hiorher die abschwächende Wirkung, welche das Cholesterin auf die Tätigkeit des Tetanolysins ausübt⁵⁾, und der analoge Einfluß, den nach Madsen und Walbum⁶⁾ manche Peptone gegenüber diesem Giftstoff äußern. Peptone sind es ferner, welche, neben einer Reihe anderer Substanzen, unter denen dem Hirudin⁷⁾

¹⁾ Vgl. die Untersuchungen von Jolles, Ueber das Sinken der Wasserstoffperoxykatalysationsfähigkeit des Blutes bei einer Anzahl Krankheiten, Münchener med. Wochenschr. 47 (1900) Nr. 6; Charité-Annalen 25, 85; Jolles u. Oppenheim, Virchows Archiv 180, 185; siehe ferner v. Dalmady, v. Torday u. Arpad, Wiener klin. Wochenschr. 20 (1907) Nr. 16.

²⁾ Woker, Bisher nicht veröffentlichte Versuche

³⁾ Daß sich die Toxine den nämlichen Flüssigkeiten zugänglich erweisen wie die Eigenfermente des Körpers, ist nach ihrer analogen Natur zu erwarten.

⁴⁾ Die Annahme einer Gewebeschaädigung infolge einer Hyperosmose in den Körperflüssigkeiten kann zwar dem Einwand begegnen, daß es sich um einen allseitigen gleichen Druck handle, und daß ein solcher nicht imstande sei, irgend welche schädliche Veränderungen zu bewirken. Es ist jedoch eher anzunehmen, daß sich Druckdifferenzen zwischen den inneren Gewebepartien und den umspülenden Flüssigkeiten keineswegs rasch ausgleichen vermögen, wenn der Osmosegrad der letzteren eine Veränderung erleidet. Daß uämliche Erscheinungen meist mit Hyperosmose des Blutes einhergehen, spricht jedenfalls mehr zugunsten der Annahme, daß ein zu hoher osmotischer Druck des Blutes tatsächlich gewebeschaädigend zu wirken vermag, denn um eine spezifische Giftwirkung irgend eines retinierten Harnbestandteils (Harnstoff) handelt es sich ja bei der Urämie nachgewiesenermaßen nicht.

⁵⁾ Loc. cit. in diesem Kapitel S. 536.

⁶⁾ Madsen u. Walbum, Zentralbl. f. Bakteriol. 27 (1900) 169; Zeitschr. f. Hygiene 32 (1899) Heft 2.

⁷⁾ Die wirksame Substanz des Blutegelextraktes.

die erste Stelle zukommt, der gerinnungsbeschleunigenden Aktion des Fibrinfermentes entgegenwirken

Selbst das Wasser kann fermentative Vorgänge unter Umständen ungünstig beeinflussen. Wenigstens scheint es nach den Versuchen von Nicoloux¹⁾, als ob die lipolytische Wirkung des Cytoplasmas von Rizinussamen durch Wasser gehemmt werde, und ähnliche Schlüsse lassen die Arbeiten Zellers²⁾ über das lipolytische Prinzip des Fliegenschwammes zu. Denn ein wäßriger Auszug des pulverisierten Pilzes vermochte Olivenöl oder Talg nicht zu verseifen, während in Olivenöl, das mit dem trockenen Pilzpulver versetzt wurde, eine langsame Spaltung stattfand.

Als Beispiel für einen medikamentösen Paralysator fermentativer Prozesse sei das Chinin erwähnt, welches die verschiedenartigsten Enzyme zu hemmen vermag³⁾, wie dies schon 1849 Buchheim für die alkoholische Gärung festgestellt hat. Was die normalen fermentativen Reaktionen des Organismus betrifft, so fand Hoffmann⁴⁾, daß das Chinin die Hippursäurebildung in der Niere hintanhalt. Auch verhindert es nach Binz⁵⁾ die Säurebildung im Blut vor und nach der Gerinnung. Für andere normale enzymatische Synthesen, Spaltungen und Oxydationen innerhalb des Organismus ist die Hemmungswirkung sehr wahrscheinlich gemacht worden.

Als negative Katalysatoren können ferner alle Antitoxine betrachtet werden.

Die katalytischen Hilfskräfte des Organismus, die Aktivierungen und Hemmungen der bestehenden Fermentprozesse haben im vorhergehenden noch keineswegs in all ihren mannigfaltigen Erscheinungen berührt werden können. In ihrer wunderbaren Wechselwirkung sind dieselben zum Teil erst in jüngster Zeit erkannt worden.

Von fundamentaler Bedeutung verspricht das Studium der *Hormone* zu werden, durch deren Feststellung zugleich die wechselsertige Beeinflussung der inneren Sekretionen der physikalisch-chemischen Behandlung zugänglich geworden ist und als Spezialfall der katalytischen Aktivierungen und Hemmungen betrachtet werden kann. Als *Hormon* bezeichnet man eine Substanz, durch deren Einfluß eine bestimmte Drüse zur Tätigkeit angeregt wird.

¹⁾ Nicoloux, Compt rend. Soc. Biol. [1] 56 (1904) 701, 702, 839, 840, 868.

²⁾ Zeller, Monatsh. f. Chem. 36 (1905) 727.

³⁾ Auch beim Chinin wirken jedoch minimale Dosen aktivierend

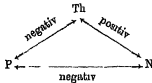
⁴⁾ Hoffmann, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmakol. 7 (1877) 233.

⁵⁾ Binz, Ebenda 1 (1878) 18

So produziert der Säugetierembryo ein Hormon, das die Milchdrüsen der Mutter zur Milchproduktion anregt. Auch Embryonalsubstanz, welche irgendeinem artgleichen oder artfremden weiblichen Tiere eingespritzt wird, veranlaßt dieses zur Laktation.

Als Hormon kann ferner die Salzsäure des Magensaftes angesehen werden, durch deren Einwirkung auf die Duodenalschleimhaut der Körper gebildet wird, welcher die Sekretion der Pankreasdrüse anregt.

Die Pankreasdrüse ihrerseits gibt bei ihrer inneren Sekretion, ebenso wie auch die Nebenniere, die Schilddrüse usw., ihre Hormone an den Organismus ab, und die Hormone bilden die positiven oder negativen Aktivatoren für die spezifische Sekretion der anderen Drüsen. Es ergibt sich die dem folgenden Schema entsprechende, eigenartige Wechselwirkung zwischen den drei soeben erwähnten Drüsen.



Th bedeutet die Schilddrüse, P die Pankreasdrüse, N die Nebenniere.

Das Pankreas produziert Hormone, welche der Drüsenfunktion der Schilddrüse und der Nebenniere entgegenwirken, und wird in derselben Weise von diesen beeinflusst.

Nebenniere und Schilddrüse dagegen geben sich gegenseitig positiv aktivierende Hormone ab.

Durch diese durch das Hormondreieck skizzierte Wechselwirkung wird ein neues Licht geworfen auf die vorhin kurz erwähnte Tatsache, daß der nach Pankreasexstirpation auftretende Diabetes durch eine Eliminierung der Nebenniere aufgehoben wird¹⁾, sowie auf den mit einer Beeinflussung der Nebenniere zusammenhängenden „*diabète bronze*“, bei dem eine Hautverfärbung eintritt ähnlich jener, die die Ausfallerscheinungen bei Erkrankung der Nebenniere (Morbus adisoni) begleitet.

Zum Schluß möge noch der Fall genannt sein, wo ein Katalysator und zwei Substrate miteinander in Beziehung treten.

Ein hierhergehöriges Beispiel haben Henri und Lalou²⁾ untersucht. Sie fanden, daß die Geschwindigkeit der Einwirkung des

¹⁾ Denn ohne Eliminierung der Nebenniere fährt diese fort, mit der Schilddrüse positive Hormone an den Organismus abzugeben, für welche nun keine kompensierenden negativen Hormone übrig bleiben, welche sie unschädlich machen.

²⁾ Henri u. Lalou, Compt. rend. 136 (1908) 1693.

Emulsins auf ein Gemisch von Salicin und Amygdalin größer ist als jede der Einzelgeschwindigkeiten; aber kleiner als deren Summe. Es steht diese Erscheinung wahrscheinlich mit dem Auftreten „falscher Gleichgewichte“ im Zusammenhang. Die ausgezeichneten Untersuchungen Tamanns haben ja zu dem Resultat geführt, daß die Spaltung des Amygdalins durch Emulsin nicht zu Ende geht, daß aber das in einer Amygdalinlösung von bestimmter Konzentration inaktivierte Enzym nichtsdestoweniger noch die Fähigkeit besitzt, auf zugesetztes Salicin einzuwirken.

Welch wichtigen Einfluß selbst minimale Veränderungen des Substrates auf die Geschwindigkeit chemischer Vorgänge ausüben, zeigt übrigens auch die Beobachtung von Cohen und Miller¹⁾, daß bei den Dihalogentoluolen zwei verschiedene Halogene einen kleineren Einfluß aufeinander ausüben als zwei gleiche, wodurch die Oxydationsgeschwindigkeit der Chlorbromtoluole häufig nicht die Mitte hält zwischen jener der Dichlor- und jener der Dibromtoluole.

Zusammenfassung.

Ueberblicken wir noch einmal das in diesem Kapitel kurz wiedergegebene Gebiet, so sehen wir, wie das rein additive Verhalten mehrerer Katalysatoren, wie es das Koexistenzprinzip verlangt, durch eine wechselseitige Beeinflussung zwischen den Katalysatoren oder auch, wie dies z. B. Koelichen²⁾ zur Erklärung der Abweichungen bei der Diaceton-Alkoholreaktion in Gegenwart schwacher Basen annimmt, zwischen den Katalysatoren und den Reagenzien, die mannigfaltigsten Störungen erleidet.

Es kann die Wirkung zweier positiver Katalysatoren eine potenzierte sein, welche den berechneten Summationswert bei weitem übersteigt; sie kann aber auch niedriger liegen als dieser Summationswert oder gar zu einer negativen Resultierenden führen, indem sich die beiden positiven Katalysatoren durch gegenseitige Bindung zu einem inaktiven Komplex vereinigen.

Ebensolche Abweichungen ergibt die Kombination positiver und negativer Katalysatoren.

Endlich vermögen die Reagenzien durch Rückwirkung auf die Katalysatoren deren Aktivität zu vermehren oder zu vermindern.

¹⁾ Cohen u. Miller, Journ. Chem. Soc. 85 (1904) 1622.

²⁾ Koelichen, Zeitschr. f. physik. Chem. 83 (1900) 170.

IX. Katalyse und Reversibilität.

Schon in der historischen Einleitung sind wir den ersten Versuchen begegnet, die Wirkung eines Katalysators durch diesen selbst wieder rückgängig zu machen.

Wie wir sahen, konnten jedoch die eigenartigen Experimente Döbereiners über die Umkehrbarkeit der alkoholischen Gärung keinen Erfolg verzeichnen.

Nachdem beinahe hundert Jahre seitdem verflossen und eine nicht geringe Zahl umkehrbarer katalytischer Reaktionen aufgefunden worden sind, geht nun auch aus einer Untersuchung von Abersson¹⁾ hervor, daß der Döbereinersche Gedanke einer Reversibilität der alkoholischen Gärung wahrscheinlich realisierbar ist.

Freilich sind die theoretischen Leitlinien, welche zum Aufsuchen reversibler katalytischer Reaktionen²⁾ führen, heute anderer Natur als zu Döbereiners Zeiten³⁾. Sie hängen eng zusammen mit den Ueberlegungen, aus welchen die moderne Chemie ihre Theorien über das Zustandekommen und den Mechanismus der chemischen Reaktionen entwickelt hat⁴⁾.

Die Basis bildet natürlich die Voraussetzung, daß zur Bildung einer neuen Verbindung die Moleküle der Ausgangsmaterialien sich treffen müssen.

Eine weitere Folgerung ist dann, daß sich bei gleichen Zeiten und unter gleichen Bedingungen eine um so größere Menge des neuen Produktes bildet, je mehr Molekülen während dieser Zeit die Gelegenheit geboten wird zusammenzustoßen.

Mit wachsender Konzentration der Reagenzien muß demnach die Geschwindigkeit der Reaktion zunehmen.

Reagieren zwei Molekulararten mit einem Molekül aufeinander, so ist also die Reaktionsgeschwindigkeit v gleich dem Produkt der Konzentrationen C_1 und C_2

¹⁾ Abersson, Rec. trav. chim. Pays-Bas 22 (1903) 73

²⁾ Ueber die Kinetik der reversiblen Umwandlung: Fawcitt, Zeitschr. f. physik. Chem. 41 (1902) 601; Journ. Chem. Soc. 86 (1904) 1581, 87 (1905) 494, Meyer, Zeitschr. f. Elektrochem. 13 (1907) 494; vgl. auch Preuner, Zeitschr. f. physik. Chem. 47 (1904) 385, Zawidzky, Ebenda 47 (1904) 721.

³⁾ Loc. cit. Historische Einleitung, S. 24.

⁴⁾ Vgl. Neimst, Theoretische Chemie, Stuttgart 1908, S. 427 ff, 534; van't Hoff, Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie, 1901, S. 181 ff; Herz, Physikalische Chemie als Grundlage der analytischen Chemie, Band III der Sammlung: Die chemische Analyse, S. 72 ff

jener beiden Stoffe, multipliziert mit einem bei gegebener Temperatur konstanten Faktor, dem Geschwindigkeitskoeffizienten k :

$$v = k \cdot C_1 \cdot C_2$$

Reagieren nun nicht nur ein Molekül von jeder Art, sondern deren zwei, drei oder allgemein n_1, n_2 miteinander, so muß die Konzentration der zwei oder mehr Ausgangsstoffe mit den Potenzen n_1, n_2 in die obige Gleichung eingehen, da jedes einzelne Molekül zur Bildung der neuen Verbindung des Zusammenstoßes mit den andersseitigen Molekülen bedarf

Es ergibt sich also für die Geschwindigkeit der Umsetzung die allgemeine Gleichung:

$$v = k \cdot C_1^{n_1} \cdot C_2^{n_2} \dots$$

Die auf solche Weise gebildeten Produkte unterliegen aber, wenn sie nicht gleich nach ihrer Entstehung in festem oder gasförmigem Zustand aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden, denselben Momenten, welche zu ihrer Bildung aus den Ausgangsmaterialien Veranlassung geben.

Auch ihre Moleküle stoßen zusammen, und die Verbindungen erleiden dadurch mehr oder weniger leicht eine Zersetzung zu den ursprünglichen Stoffen, aus welchen sie hervorgegangen. Wie für die Bildung, so gilt auch für die Zersetzung, daß die Geschwindigkeit, mit welcher sich die Reaktion vollzieht, gleich ist dem Produkt der Konzentrationen aller beteiligten Moleküle, multipliziert mit der Geschwindigkeitskonstante k' :

$$v' = k' \cdot C_1'^{n_1'} \cdot C_2'^{n_2'} \dots$$

Es laufen also im Reaktionsgemisch Bildung und Zersetzung nebeneinander her, und die in jedem Augenblick tatsächlich beobachtete Geschwindigkeit der in der einen oder anderen Richtung laufenden Reaktion, die totale Reaktionsgeschwindigkeit:

$$- \frac{dC}{dt} = V,$$

ist die Differenz der beiden partiellen Reaktionsgeschwindigkeiten v und v' ¹⁾:

$$V = v - v' = k \cdot C_1^{n_1} \cdot C_2^{n_2} \dots - k' \cdot C_1'^{n_1'} \cdot C_2'^{n_2'} \dots \quad (1)$$

In dem Punkt, in welchem die Bildungsgeschwindigkeit gerade durch die Zersetzungsgeschwindigkeit kompensiert wird ($v - v' = 0$), scheint also überhaupt keine Reaktion vor sich zu gehen. Für diesen Punkt des chemischen Gleichgewichtes läßt sich Gleichung (1), die allgemeine Form des Guldberg-Waage-schen Massenwirkungsgesetzes²⁾, folgendermaßen umformen:

$$k \cdot C_1^{n_1} \cdot C_2^{n_2} \dots - k' \cdot C_1'^{n_1'} \cdot C_2'^{n_2'} \dots = 0$$

$$k \cdot C_1^{n_1} \cdot C_2^{n_2} \dots = k' \cdot C_1'^{n_1'} \cdot C_2'^{n_2'} \dots$$

$$\frac{k}{k'} = \frac{C_1'^{n_1'} \cdot C_2'^{n_2'} \dots}{C_1^{n_1} \cdot C_2^{n_2} \dots}$$

Der Quotient der beiden Geschwindigkeitskonstanten der Bildungs- und Zersetzungsreaktion muß selbst wieder eine Konstante sein. Es ist die Gleichgewichtskonstante K

¹⁾ van't Hoff, Ber. d. chem. Ges. 10 (1877) 671.

²⁾ Guldberg u. Waage, Etudes sur les affinités chimiques, Christiania 1867; Abeggs Uebersetzung in Ostwalds Klassikern, Nr. 104; Journ. f. prakt. Chem. [2] 19 (1879) 69; vgl. auch schon Berthollet, Essai d'une statique chimique, 1803

Es entstand nun die Frage: Wie verhält sich ein Katalysator gegenüber diesem Gleichgewicht zwischen der aufbauenden und der abbauenden Reaktion?

Eine oberflächliche Betrachtung hätte wohl zu dem Gedanken verleiten können, daß der Katalysator das Gleichgewicht zu verschieben vermöge, indem er nur die eine Reaktion in ihrer Geschwindigkeit beeinflusse; erweckten doch gerade die auffälligsten Katalysen, insbesondere auch die große Zahl der fermentativen Prozesse den Eindruck, als ob es sich hier durchaus um eine einsinnig verlaufende Reaktion handle. Nichtsdestoweniger steht eine solch einseitig katalytisch beeinflusste Reaktion nicht im Einklang mit dem zweiten Hauptsatz der Energielehre.

Denn man würde, wie van't Hoff in seinen Vorlesungen ¹⁾ bemerkt ²⁾, „bei Annahme von Einfluß derartiger Kontaktwirkungen auf das Gleichgewicht auf ein Perpetuum mobile stoßen, indem das eine Mal die Kontaktsubstanz weggenommen, das andere Mal zugesetzt wird; ein fortwährendes Hin- und Hergehen der Umwandlung wäre die Folge, was zu irgendeiner Arbeitsleistung ohne Temperaturerniedrigung verwertbar wäre und so im Gegensatz zu den Forderungen der Thermodynamik steht.“

Aus diesem Unvermögen des Katalysators, das Gleichgewicht zu verschieben, zieht nun van't Hoff die notwendige Folgerung: „... daß die Kontaktsubstanz, falls sie eine der beiden zu einem Gleichgewicht führenden Reaktionen beschleunigt, dies auch mit dem reciproken Vorgang tun muß.“

Tatsächlich stehen auch die experimentellen Befunde mit dieser theoretischen Konklusion nicht in Widerspruch.

Es zeigt dies die Untersuchung von Ditté ³⁾, welcher für die Bildung des Selenwasserstoffs aus den Elementen bei 440° ⁴⁾ mit und ohne Bimsstein fast zur selben Gleichgewichtslage gelangte. Noch exakter schließen sich der theoretischen Forderung die Befunde beim Jodwasserstoff an, für dessen Zersetzung Hautefeuille ⁵⁾ in Gegen-

¹⁾ van't Hoff, loc. cit. S. 211.

²⁾ Siehe auch Ostwald, Lehrb. d. allgem. Chem., 2. Aufl. [2] 2, 251, 262, 498; Grundriß d. allgem. Chem., 8. Aufl., S. 519; Nernst, loc. cit.

³⁾ Ditté, Compt. rend. 74 (1872) 980.

⁴⁾ Nach den Untersuchungen von Pélabon, Compt. rend. 124 (1897) 860; Thèse de Bordeaux 1898, sollte unterhalb 825° bei dieser Reaktion „falsches Gleichgewicht“ herrschen. Bodenstein, Zeitschr. f. physik. Chem. 29 (1899) 429, hat demgegenüber jedoch auch unterhalb 325° wahre Gleichgewichte erhalten.

⁵⁾ Hautefeuille, Compt. rend. 64 (1867) 608.

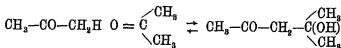
wart von Platinschwamm den Wert 0,19 fand, während Lemoine¹⁾ ohne Katalysator 0,168 erhielt²⁾.

Auch Michaelis³⁾ hat den Einfluß des Katalysators auf die Grenze der Esterbildung studiert und bei weitgehendster Variation der Konzentration der katalysierenden Pikrinsäure nur relativ geringe, durch sekundäre Störungen bedingte Schwankungen der Gleichgewichtskonstanten gefunden, wie die folgende Tabelle zeigt:

Katalysator	Gleichgewichtskonstante	Geschwindigkeitskonstante
Pikrinsäure	K	k' · 10 ⁴
0,82 normal	2,965	0,460
0,2 „	2,765	0,825
0,1 „	2,610	0,175
0,05 „	2,482	0,086
0,025 „	2,432	0,048
0,0125 „	2,406	0,028

Die Unveränderlichkeit der Gleichgewichtskonstante ist dann ferner in unzweideutiger Weise durch die Untersuchung von Koelichen⁴⁾ über die chemische Dynamik der Acetonkondensation festgestellt worden.

Die nach dem Typus einer Aldolkondensation verlaufende Polymerisation zweier Moleküle Aceton:



zu Diacetonalkohol vollzieht sich reversibel. Die Gleichgewichtskonstante

$$K = \frac{C_{\text{Diacetonalkohol}}}{C_{\text{Aceton}}^2}$$

Wie Koelichen fand und bei Bestimmung des Hydrolysengrades der Salze schwacher Säuren in Anwendung brachte, wird nun die Bildungs- sowohl als die Spaltungsreaktion des Diacetonalkohols durch Alkali genau gleich, proportional der Hydroxylkonzentration⁵⁾

¹⁾ Lemoine, Ann Chim. Phys. [5] 12 (1877) 145

²⁾ Siehe ferner die Untersuchung von Bodenstein, Zeitschr. f. physik. Chem. 13 (1894) 56, 22 (1897) 1, über diesen Gegenstand, vgl. ebenfalls das Kapitel: Definition und Gesetze der Katalyse, S. 153.

³⁾ Michaelis, Inaug.-Dissert., Heidelberg 1899.

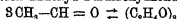
⁴⁾ Koelichen, Zeitschr. f. physik. Chem. 33 (1900) 129.

⁵⁾ Wahrscheinlich sind auch andere unter dem Einfluß von Hydroxylionen verlaufende Kondensationen katalytischer Natur; vgl. J. Gustav Schmidt, Ber.

beschleunigt¹⁾, so daß die Unabhängigkeit des Gleichgewichts von der Menge der vorhandenen Hydroxylionen eine völlige ist. Auch ist die Natur des mit dem Hydroxyl verbundenen Restes an und für sich bedeutungslos.

Katalysator	Katalysator- konzentration	K
Piperidin	0,109 normal	0,038
Triäthylamin	0,49 "	0,036
Ammoniak	0,55 "	0,038
Tetraäthylammoniumhydroxyd	0,0076 "	0,037
Natronlauge	0,0725 "	0,036
Natronlauge	0,00725 "	0,035

Auch Turbaba²⁾ zeigte, daß sich das von ihm nach der schon von Koelichen benutzten dilatometrischen Methode ermittelte Gleichgewicht der reversiblen Aldehyd-Paraldehydkondensation:



als völlig unabhängig erwies von der Konzentration und Art des Katalysators.

Als katalytische Substanzen fungierten Salzsäure, schweflige Säure, Phosphorsäure, Oxalsäure und Zinksulfat.

Ebenso hat Tubandt³⁾ für die Inversion des Menthons bei Anwendung der verschiedensten Katalysatoren, wie Wasserstoffionen, Hydroxylionen, Aethoxyl, immer dasselbe Gleichgewicht erhalten, welches, gleichviel ob vom R- oder L-Menthon ausgegangen wird, bei 20° 62,2% R-Menthon und 37,8% L-Menthon entspricht. Den erwähnten Reaktionen lassen sich noch eine Reihe weiterer Beispiele hinzufügen, welche beweisen, daß ein Katalysator auch den rückläufigen Prozeß zu beschleunigen vermag.

So zeigten Nernst und Hohmann⁴⁾ für den Amylester

d. chem. Ges. 13 (1880) 2342, 14 (1881) 574, 1459; Claisen, Ebenda 14 (1881) 2468; Einhorn u. Diehl, Ebenda 18 (1885) 2320; Geigy u. Königs, Ebenda 18 (1885) 2406; Hantzsch, Ebenda 18 (1885) 2583; Einhorn u. Gehrenbeck, Ann. Chem. 258 (1889) 858; Knoevenagel, Ebenda 281 (1894) 28; Paweck, Dissert., Heidelberg 1895; Heintz, Ann. Chem. 169 (1873) 114, 178 (1875) 342

¹⁾ Auch Bonsdorf, Ber. d. chem. Ges. 36 (1903) 2322, bestimmte die Hydroxylionenkonzentration einer Lösung durch Messung der Spaltungsgeschwindigkeit des Diacetonalkohols.

²⁾ Turbaba, Zeitschr. f. physik. Chem. 38 (1901) 505; Zeitschr. f. Elektrochemie 8 (1902) 70.

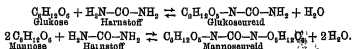
³⁾ Tubandt, Inaug.-Dissert., Halle a. S. 1904

⁴⁾ Nernst u. Hohmann, Zeitschr. f. physik. Chem. 11 (1898) 352.

$\text{CH}_3\text{—COO}(\text{C}_5\text{H}_{11})$, daß dessen Zerfall in Amylen und Säure ebenso wohl durch die Gegenwart von Wasserstoffionen beschleunigt wird wie seine Synthese aus den erwähnten Komponenten, und daß man in beiden Fällen zu derselben Grenze gelangt.

Das nämliche gilt für die Esterbildung aus primären Alkoholen und Säuren und die Spaltung der entstandenen Ester, welche Reaktionen sich beide unter dem Einfluß von Wasserstoffionen vollziehen¹⁾.

Eine andere reversible Tätigkeit der Wasserstoffionen hat Schoorl²⁾ bei den Ureiden der Glukose, Galaktose und Mannose aufgefunden³⁾, indem diese Katalysatoren die folgenden Reaktionen sowohl von rechts nach links wie von links nach rechts beschleunigen und von beiden Seiten denselben Gleichgewichtszustand herbeiführen:



Ähnliche Verhältnisse gelten möglicherweise auch für die analoge Kondensation von Mannose und Ammoniak, welche Lobry de Bruyn und van Leent⁴⁾ studiert haben.

Auch für das Platin sind mehrere katalytische Prozesse bekannt geworden, welche die Reaktion sowohl als auch die Gegenreaktion beschleunigen.

Diese ruckläufige Beschleunigung konstatierte Knietseh⁵⁾ bei der Darstellung des Schwefelsäureanhydrids $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$, van't Hoff⁶⁾ beim Jodwasserstoff, Holt⁷⁾ und viel früher schon St. Claire Deville und Debray⁸⁾ beim Wasserdampf⁹⁾, Neilson¹⁰⁾

¹⁾ Tafel, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 19 (1896) 592; Knoblauch, *Ebenda* 22 (1897) 268; vgl. auch das Kapitel. Konstatative Einflüsse in der Katalyse, S. 493.

²⁾ Schoorl, *Dissert.*, Amsterdam 1901; *Rec. trav. chim. Pays-Bas* 19 (1900) 398, 22 (1903) 31.

³⁾ Schoorl wollte bei seinen Versuchen feststellen, ob die Konfiguration des Zuckers von Einfluß sei auf die Bildungsgeschwindigkeit der Ureide.

⁴⁾ Lobry de Bruyn u. van Leent, *Rec. trav. chim. Pays-Bas* 15 (1896) 81.

⁵⁾ Knietseh, *Ber. d. chem. Ges.* 34 (1901) 4078, 4096.

⁶⁾ van't Hoff, *Vorlesungen* (loc. cit.) 1, 211.

⁷⁾ Holt, *Phil. Mag.* 13 (1907) 680.

⁸⁾ St. Claire Deville u. Debray, *Compt. rend.* 82 (1876) 241.

⁹⁾ Vgl. auch die Beschleunigung, welche Palladium auf die Spaltung des Wassers durch Hypophosphite ausübt [Bach, *Ber. d. chem. Ges.* 42 (1909) 4468].

¹⁰⁾ Neilson, *Amer. Journ. Physiol.* 10 (1904) 191; siehe auch Derselbe, *Ebenda* 15 (1906) 148, 412; *Wochenschr. f. Brauerei* 23 (1906) 803.

bei den Fetten, deren Aufbau sowohl als deren Abbau durch Platin eine Beschleunigung erfährt¹⁾, analog jener durch Lipase.

Bei der Zersetzung des Ammoniaks, dessen Bildung in Gegenwart von Platin schon Kuhlmann²⁾ im Jahre 1839 beobachtet hat, spielt das Platin ebenfalls eine Rolle³⁾, wie auch nach Coquillon⁴⁾ bei der oxydativen Zersetzung und der bei Sauerstoffmangel eintretenden vollständigen Dissoziation⁵⁾ von Kohlenwasserstoffen.

Ferner gehören die Untersuchungen von Loew⁶⁾ über die Bildung von salpetriger Säure und Ammoniak hierher. Mit Eisen, Nickel, Chrom und Mangan als Katalysatoren bei einer Versuchstemperatur von 1000° studierten Haber und seine Mitarbeiter⁷⁾ das Gleichgewicht zwischen der Bildung und dem Zerfall des Ammoniaks, welche Reaktion unter dem Einfluß erhöhter Temperatur ein Jahr vorher Perman und Atkinson⁸⁾ verfolgt haben.

Es kommt die Katalyse des Ammoniaks durch Eisen und seine

¹⁾ Vielleicht kann hier der Einwand erhoben werden, daß die synthetisierende und apaltende Wirkung des Platins sekundärer Natur ist, indem gerade so wie bei den Zuckerinversionsversuchen von Sulo, Zeitschr. f. physik. Chem. 33 (1900) 47; Plzak u. Husek, Ebenda 37 (1904) 783; Vondracek, Zeitschr. f. anorg. Chem. 39 (1904) 24; Zeitschr. f. physik. Chem. 50 (1905) 560, und Lindet, Compt. rend. 138 (1905) 508, nicht das Metall als solches die katalytische Hydratation bewirkt, sondern die Wasserstoffionen, welche den sauren Produkten einer oxydativen katalytischen Zersetzung durch das Metall entstammen. Die Beobachtung von Loew, Ber. d. chem. Ges. 23 (1890) 865, daß beim Stehenlassen von Zuckerlösungen mit Pt-Mohr ein ranziger Geruch auftritt, läßt die Bildung von Fettsäuren durch Oxydation des Zuckers als möglich erscheinen, ein Befund, der dazu angetan ist, ein Licht auf die Umwandlung von Kohlehydraten in Fette zu werfen (siehe über diese Umwandlung das Kapitel über das Fett in Czapeks Biochemie der Pflanzen 1, 95 ff.)

²⁾ Kuhlmann, loc. cit. historischer Teil, S. 27, Fußnote 1.

³⁾ Delépine, Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35 (1906) 8.

⁴⁾ Coquillon, Compt. rend. 77 (1878) 444, 80 (1878) 1089, 84 (1877) 1508.

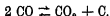
⁵⁾ Das Palladium bewirkt diese Dissoziation in bedeutend höherem Maße als Platin.

⁶⁾ Loew, Ber. d. chem. Ges. 23 (1890) 289, 1448, 3018; Zeitschr. f. physik. Chem. (Ref.) 6 (1890) 597; vgl. auch die Arbeiten von Illosvay de Illosva, Ber. d. chem. Ges., Ref. 22 (1889) 794, 23 (1890) 85, Chem. Zentralbl. 1890 II, 1084, Lake, loc. cit.

⁷⁾ Haber u. van Oordt, Zeitschr. f. anorg. Chem. 43 (1905) 111, 44, 341, 47 (1905) 42; Haber u. Rossignol, Ber. d. chem. Ges. 40 (1907) 2144.

⁸⁾ Perman u. Atkinson, Proc. Royal Soc. 74 (1904) 110; Chem. News 90 (1904) 18. Dieselben hielten es für unmöglich, das Ammoniakgleichgewicht zu erreichen, was Haber und seine Mitarbeiter widerlegt haben.

Oxyde auch bei der Destillation der Steinkohle¹⁾ in Betracht. Um eine reversible Eisenkatalyse handelt es sich ferner bei der von Bodländer²⁾ beschriebenen Reaktion:



Auch negative Katalysatoren verschieben das Gleichgewicht nicht, indem sie die rechtsläufige Reaktion im selben Maß wie die links-läufige verzögern.

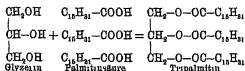
Dies zeigt die Untersuchung von Smith und Carson³⁾ über die wechselseitige Umwandlung der beiden Formen des flüssigen Schwefels: S_8 und S_{16} . Diese Forscher erhielten in Gegenwart der hemmenden schwefligen Säure nach zwei Stunden den nämlichen Gleichgewichtszustand⁴⁾, wie wenn der Schwefel von seinem Schwefligsäuregehalt durch einen hindurchgeleiteten Ammoniakstrom befreit wurde, in welchem letzterem Falle sich das Gleichgewicht schon nach 15 Minuten eingestellt hatte.

Den nämlichen Gesetzmäßigkeiten wie die anorganischen Katalysatoren müssen auch die Fermente unterworfen sein.

Die Auffassung der Enzyme als Reaktionsbeschleuniger führte notwendig zu dem Schluß, daß deren Einwirkung auf ein Substrat umkehrbar verlaufen muß, insofern als die beeinflussten Reaktionen überhaupt praktisch reversibel sind.

Diesen theoretischen Gesichtspunkt betonte van't Hoff⁵⁾ schon zu der Zeit, als die Erfahrungen bei den Fermenten im allgemeinen dieser Ansicht nicht günstig waren. Nur vereinzelte Beobachtungen deuteten damals schon auf eine Reversibilität hin.

Ewald⁶⁾ hatte schon im Jahre 1884 an ausgeschnittenen Darmstücken die Fähigkeit festgestellt, das Fett aus seinen Komponenten, in die es im Darm zerlegt wird, zu synthetisieren:



¹⁾ Mayer u. Altmayer, Journ. f. Gasbel. 50 (1907) 54.

²⁾ Bodländer, Ueber die technische Bedeutung der Katalyse, Zeitschr. f. Elektrochem 9 (1908) 732.

³⁾ Smith u. Carson, Zeitschr. f. physik. Chem 57 (1907) 57.

⁴⁾ Dagegen wird das Gleichgewicht durch Jod verschoben.

⁵⁾ van't Hoff, Zeitschr. f. anorg. Chem 18 (1898) 1

⁶⁾ Ewald, Archiv f. Physiol. 95 (1884) 407.

Dann hatte Sheridan Lea¹⁾ gezeigt, daß die Umwandlung der Stärke durch die Speicheldiastase rascher und weitgehender ist, wenn man die Endprodukte der Reaktion durch Dialyse fortschafft. Auch legte eine pflanzenphysiologische Untersuchung von Pfeffer²⁾ über regulatorische Diastasebildung eine Umkehrbarkeit der Fermentwirkungen nahe. Pfeffer beobachtete nämlich, daß einer der gewöhnlichsten Schimmelpilze, *Penicillium glaucum*, in seiner Fähigkeit Diastase zu bilden gehemmt wird, sobald Produkte der spezifischen Wirkung der Diastase auf Stärke, Dextrose oder Maltose³⁾, sowie auch Rohrzucker (Invertzucker) in Konzentrationen von nur 1,5% im Substrate gegenwärtig sind.

Ferner hatte Tammann⁴⁾ gefunden, daß die Enzyme nicht umstände sind, eine Zersetzung völlig zu Ende zu führen. Den Grund dafür sah er jedoch nicht in einer Reversibilität der Reaktion, da er ein Zurückgehen der Grenze nicht beobachten konnte. Das Gegenstück zu den Versuchen von Tammann bildete die Beobachtung von Hansteen und Puriewitsch⁵⁾, daß es durch künstliche Absaugvorrichtungen bei isolierten Stärkesendospermen gelingt, ohne Mithilfe des Embryo eine Entleerung der Reservekohlehydrate zu bewerkstelligen⁶⁾.

Auch hier führte schließlich die theoretische Richtlinie zum Ziel. Croft Hill⁷⁾ zeigte, daß die hydrolytische Spaltung der Maltose zu Glukose unter dem Einfluß der Maltase unvollständig verläuft, und zwar um so unvollständiger, je mehr Glukose in der Lösung vorhanden ist, da sich durch Einwirkung des nämlichen Fermentes die Spaltungsprodukte zu einem Disacharid wiedervereinen, das er als Maltose ansprach, von welcher er ausgegangen war.

Emmerling⁸⁾ modifizierte dann diese Ansicht dahin, daß der

¹⁾ Sheridan Lea, Journ. of Physiol. 11 (1890) 226.

²⁾ Pfeffer, Zeitschr. f. physik. Chem., Ref. 26 (1898) 184. Original in den Ber. d. sächs. Ges. d. Wiss. (1896) 518.

³⁾ Maltose ist weniger wirksam als die anderen erwähnten Zucker

⁴⁾ Tammann, Zeitschr. f. physiol. Chem. 16 (1891) 271; Zeitschr. f. physik. Chem. 18 (1895) 426 (loc. cit.); siehe auch Definition und Gesetze der Katalyse, S. 152, 153.

⁵⁾ Hansteen, Flora (1894), Erg.-Band S. 424; Puriewitsch, Jahrb. d. wiss. Bot. 31 (1897) 17.

⁶⁾ Vgl. auch über die Umkehrbarkeit der Enzymwirkungen Bayliss, The nature of Enzyme action, New York 1908.

⁷⁾ Croft Hill, Journ. Chem. Soc. 73 (1898) 634, 83 (1903) 578, 1814; Bull. Soc. Chim. Paris 30 (1903) 1298.

⁸⁾ Emmerling, Ber. d. chem. Ges. 34 (1901) 600, 2206.

synthetisierte Zucker nicht die Maltose selbst, sondern ein Isomeres derselben sei, die sog. Revertose oder Isomaltose, eine Ansicht, der sich Hill in seinen späteren Arbeiten (loc cit.) in dem Sinne teilweise angeschlossen hat, daß er sein durch Maltase synthetisiertes Produkt als ein Gemisch von Maltose und Revertose betrachtete.

Auch für Takadiastase und pankreatische Fermente konnte Hill¹⁾ die Fähigkeit zur Synthese isomerer Disaccharide nachweisen. Das interessante Resultat, daß der rückläufige Vorgang, wenigstens zum Teil, eine andere Bahn einzuschlagen vermag, darf aber in diesem Fall nicht ohne weiteres als gesicherte Tatsache hingenommen werden, da die Isomaltose von verschiedenen Seiten einfach als eine Maltose von etwas abweichenden, wahrscheinlich durch Verunreinigungen bedingten Eigenschaften betrachtet wird²⁾.

Wie dem auch sei, jedenfalls hat Hill für die erwähnten diastatischen Fermente den Nachweis erbracht, daß sie ihre Wirkungen im abbauenden sowohl als im aufbauenden Sinne geltend machen können, und daß die Richtung ihrer Betätigung einzig bestimmt wird durch das Verhältnis, in welchem die Konzentrationen an den beiden entgegengesetzten Enden der Reaktionsbahn zueinander stehen.

Ueberwiegt die Konzentration der Glukose, so synthetisiert das Enzym die Bihexose; eine Verdünnung des Systems und damit eine Herabsetzung der Zuckerkonzentration oder auch eine Wegschaffung der Endprodukte, sei es durch geformtes Ferment oder durch Bildung einer unlöslichen Verbindung, zieht dagegen die Hydrolyse des Disaccharids nach sich.

Von beiden Seiten wird das nämliche Gleichgewicht nach einigen Wochen erreicht³⁾.

¹⁾ Hill, Journ. Chem. Soc. 83 (1903) 578.

²⁾ Ob jedoch solche geringe Veränderungen der Maltose imstande sind, auch die von Hill angegebene Unvergarbarkeit der Revertose durch den *Saccharomyces marxianus* zu hemmen, erscheint sehr zweifelhaft.

³⁾ Barendrecht, Zetschr. f. physik. Chem. 49 (1904) 456, schließt, daß nach Einstellung des Gleichgewichts alle „ α -Glukose“ in „ β -Glukose“ umgewandelt sei, deren Polymerisation zu einer isomeren Maltose führen muß. Eine solche Umlagerung ist nach Barendrecht auch die Ursache, daß Emil Fischer und Armstrong (siehe im folgenden) aus Glukose und Galaktose mittels des Kefir-enzyma zu einer Isolaktose und nicht zu der Laktose gelangten, und daß sich aus Invertzucker kein Rohrzucker darstellen läßt, da nur der β -, nicht aber der α -Glukose die Fähigkeit zur Kombination mit Lävulose zukommt (vgl. jedoch damit die weiter unten erwähnte Angabe von Wroblewski, sowie die Untersuchung von Visser). Auch Armstrong, Proc. Royal Soc. London 76 (1905) 592; Proc. Chem. Soc. London 19 (1903) 209; Journ. Chem. Soc. London 83 (1903)

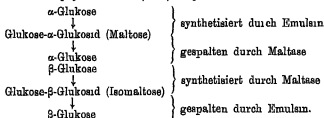
In vergleichbarer Weise können auch andere Polysaccharide unter dem Einfluß eines beschleunigenden Fermentes eine reversible Spaltung erleiden¹⁾.

Der Glykogenaufbau und Abbau, wo immer auch sich derselbe im Organismus vollzieht²⁾, sei es in der Leber, in den Muskeln und bei Diabetes in den Nieren, schließt sich eng an die von Hill gefundenen Tatsachen an. Wo bei dieser Umwandlung ein Ferment³⁾ in Funktion tritt, vermag es die Reaktion Glykogen \rightleftharpoons n Traubenzucker sowohl von rechts nach links wie von links nach rechts zu beeinflussen⁴⁾.

Beweisend für diese Auffassung sind die Beobachtungen von Cremer⁵⁾, wonach sich unter dem Einfluß des Hefepreßsaftes Glykogen aus Traubenzucker zurückbildet.

Es ist dies ein Punkt, dem von medizinischer Seite zu wenig Beachtung geschenkt wird, da zur Erklärung der diabetischen Störung häufig eine Schädigung des Fermentes als Ursache einer Gleichgewichtsverschiebung zugunsten des Zuckers angegeben wird, obschon das-

1805, faßt die Maltose als das Glukose α -Glukosid und die Isomaltose als das Glukose β -Glukosid auf und weist darauf hin, daß die Maltase synthetisch gerade das letztgenannte bildet, welches sie nicht zu spalten vermag, während Salzsäure sowohl Maltose wie Isomaltose bildet. Ähnlich liegen die Verhältnisse nach Armstrong auch für das Emulsin. Vgl. die folgende Uebersicht [Abderhalden, Lehrb. d. physiol. Chem. (1909) 689]:



Abderhalden (loc. cit.) weist darauf hin, daß der Umstand, daß die erwähnten beiden Fermente gerade jenes Disaccharid aufbauen, das sie nicht zu spalten vermögen, die Fermentsynthese von derjenigen der Katalysatoren (Wasserstoffionen) unterscheidet. Vgl. damit die von Bredig bewiesene Tatsache, daß auch gewöhnliche Katalysatoren diese feine stereochemische Spezifität aufweisen können.

¹⁾ Siehe über die Wirkung von Säuren und löslichen Fermenten auf die Polysaccharide Bourquelot und Hérissey, Compt. rend. [2] 136 (1903) 1143, 1404.

²⁾ Abderhalden, op. cit.; Naunyn u. Nothnagel, Spez. Pathol. u. Ther. [1] 7 (1900) 428.

³⁾ v. Winnich, Pflügers Archiv 7 (1878) 28.

⁴⁾ Vgl. die von Musculus u. v. Meining, Zeitschr. f. physiol. Chem. 2 (1878/79) 413, 4 (1880) 93, beobachtete Abspaltung von Maltose aus Glykogen.

⁵⁾ Cremer, Ber. d. chem. Ges. 32 (1899) 2062.

selbe, vorausgesetzt, daß es existiert, nichts anderes tut als, geleitet von den jeweiligen, sei es normalen, sei es pathologischen Konzentrationsverhältnissen des Zuckers und des Glykogens, in irgend einem Punkt des Körpers den Aufbau oder den Abbau des Glykogens zu beschleunigen.

Gleich dem Glykogen soll die Stärke einer Rückbildung fähig sein. Wenigstens gibt Maquenne¹⁾ an, daß er die Regeneration von Stärkekörnern aus Kleister beobachtet habe.

Wie die Kondensation der Maltose und des Glykogens aus einheitlichem Zucker (Glukose) bewerkstelligt werden kann, so ist es auch möglich, Polysacharide, die aus heterogenen Zuckern zusammengesetzt sind, und Glukoside durch dieselben Fermente aufzubauen, welche ihre Spaltung veranlassen.

In dieser Weise kondensierten Emil Fischer und Armstrong²⁾ mit Hilfe der Kefirlaktase³⁾ Glukose und Galaktose. Ähnlich wie bei den Versuchen von Hill und Emmerling, wenigstens zum Teil, nicht die Maltose, sondern die Isomaltose als Kondensationsprodukt resultierte, erhielten E. Fischer und Armstrong die Isolaktose.

Ebenso soll nach Wroblewski⁴⁾ die Invertase außer ihrer spaltenden Wirkung auf den Rohrzucker eine kondensierende Fähigkeit gegenüber Invertzucker besitzen.

Auch Visser⁵⁾ hat es wahrscheinlich gemacht, daß die Spaltung des Rohrzuckers durch Invertase reversibel ist, und er sieht in der Nichtberücksichtigung dieses Gleichgewichtes, wie auch bei der Salzin-spaltung mittels Emulsin, eine Ursache für die von Tammann⁶⁾, O'Sullivan und Thompson⁷⁾, Duclaux⁸⁾ und Brown⁹⁾ gefun-

¹⁾ Maquenne, Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35 (1906) 1, 256; Wolff u. Fernbach, Compt. rend. 137 (1903) 718, 138 (1904) 819; Overton, Vierteljahrsschr. d. naturforsch. Ges. Zürich 44 (1899) 132.

²⁾ Emil Fischer u. Armstrong, Ber. d. chem. Ges. 35 (1902) 3144; Armstrong, Proc. Royal Soc. London 76 (1903) 592; vgl. ferner Daiselbe, Proc. Soc. Chem. London 19 (1903) 209; Journ. Chem. Soc. London 83 (1903) 1305.

³⁾ Diese Diastase aus Kefirpilzkörnern vermag auch aus Glukose allein ein Disacharid aufzubauen.

⁴⁾ Wroblewski, Bull. Int. de l'acad. des sciences de Cracovie, Februar 1901.

⁵⁾ Visser, Akad. Preisschrift, Groningen 1904, S. 4, Zeitschr. f. physik. Chem. 52 (1905) 257.

⁶⁾ Tammann, Zeitschr. f. physik. Chem. 3 (1880) 25, 18 (1895) 435, Zertschrift f. physiol. Chem. 16 (1892) 271, 286.

⁷⁾ O'Sullivan u. Thompson, Journ. Chem. Soc. London 57 (1890) 834.

⁸⁾ Duclaux, Mikrobiologie 2 (1899); Ann. de l'Inst. Pasteur 12 (1898) 96.

⁹⁾ Brown, Journ. Chem. Soc. London 81 (1902) 373.

denen Abweichungen ¹⁾ vom monomolekularen Verlauf ²⁾). Gemäß dieser Anschauung ist die Inversionsgeschwindigkeit gleich der Differenz der beiden Reaktionen:



Zur Zeit t wäre demnach die Gesamtgeschwindigkeit, wenn k_1 und k_2 die Geschwindigkeitskonstanten der Einzelreaktionen, a die nicht umgesetzte und x die umgesetzte Rohrzuckermenge repräsentiert ³⁾:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (a - x) - k_2 \cdot x^2.$$

Die Rückbildung hat erst nach zwei Monaten einen merklichen Wert erreicht.

Ebenso ist nach Visser (loc. cit.) die Spaltung des Glukosides Salizins durch Emulsin aller Wahrscheinlichkeit nach einer Umkehrung fähig.

Auch hier ist das Gleichgewicht stark nach der Seite der Zersetzungsprodukte verschoben. Es vergehen $1\frac{1}{2}$ Monate, bis sich die Rückbildung des Salizins durch eine Drehungsdifferenz des Reaktionsgemisches bemerkbar macht.

Vorher schon hatte Emmerling ⁴⁾ für ein anderes Glukosid,

¹⁾ Bei niedrigem Rohrzuckergehalt findet nach Barth, Ber. d. chem. Ges. 11 (1878) 474, Uebereinstimmung zwischen der Wirkung des Enzyms und derjenigen der Säure statt.

²⁾ Siehe das Kapitel. Definition und Gesetze der Katalyse, S. 161, 177.

³⁾ Um die Abhängigkeit der Aktivität des Invertins von der Rohrzucker- und Invertzuckerkonzentration darzustellen, hat Visser die folgende empirische Formel gegeben. Die Intensität des Fermentes:

$$J = \frac{k_1}{4a^2 + 2a(a-x) + (a-x)^2}$$

Die Intensität des Emulsins wird gegeben durch die Formel:

$$J = \frac{k_2}{4a^2 - 2a(a-x) - (a-x)^2}.$$

Danach würde die Geschwindigkeitsgleichung des Invertins sein:

$$-\frac{dx}{dt} = [k_1(a-x) - k_2x^2] \frac{k_3}{4a^2 + 2a(a-x) + (a-x)^2}.$$

Henri, Zeitschr. f. physik. Chem. 51 (1905) 19, findet jedoch, daß diese Formel mit den experimentellen Ergebnissen nicht in Einklang steht. Er zieht daher und aus Gründen der Einfachheit die Formel von Bodenstein:

$$J = \frac{k}{m(a-x) + nx}$$

oder seine eigene von:

$$J = \frac{k}{1 + m(a-x) + nx}.$$

⁴⁾ Emmerling, Ber. d. chem. Ges. 34 (1901) 8810; Zeitschr. f. physik. Chem. 41 (1902) 637.

das Amygdalin, eine Rückbildung aus den primären Zersetzungsprodukten der Mandelsäure und Glukose unter dem Einfluß des amygdalinspaltenden Emulsins festgestellt.

Endlich haben Acree und Hinkins¹⁾ den reversiblen Verlauf der Zersetzung der Triacetylglukose in Glukose und Essigsäure in Gegenwart des Pankreatins sehr wahrscheinlich gemacht. Dieser Glukoseester der Essigsäure repräsentiert einen Spezialfall der Fettsäureester, an welchem verschiedene grundlegende Beobachtungen über die Umkehrbarkeit der Fermentwirkungen gemacht worden sind²⁾.

Abgesehen von der schon erwähnten ältesten Beobachtung von Ewald (loc. cit.) fanden Kastle und Loewenhart³⁾ zuerst beim Aethylbutyrat⁴⁾, daß dasselbe mittels der von Claude Bernard⁵⁾ im pankreatischen Saft entdeckten Lipase⁶⁾ nicht nur in Alkohol und Buttersäure zerlegt wird, sondern daß es auch umgekehrt aus diesen Komponenten aufgebaut werden kann, so wie wir dies für Esterifizierung und Esterspaltung unter dem Einfluß der katalysierenden Wasserstoffionen kennen gelernt haben.

Diese Wirkung der pankreatischen Lipase auf Aethylbutyrat und seine Spaltstücke haben später Bodenstein⁷⁾ und Dietz⁸⁾ bestätigt.

¹⁾ Acree u. Hinkins, Amer. Chem. Journ. 28 (1902) 870.

²⁾ Siehe auch Literatur über die Verseifung der Fette usw.: Braun, Ber. d. chem. Ges. 36 (1903) 8008, Braun u. Behrendt, Ebenda 36 (1903) 1142, 1900, Hoyer, Ebenda 37 (1904) 1436; Nicloux, Paris 1906; Twitchell, Engl. Patent Nr. 4741 (1898); D.R.P. Nr. 11449 (1900); Kremann, Monatsh. f. Chem. 26 (1905) 788; Chem.-Ztg. 31 (1907) 1161; Iwanow, Ann. l'Inst. Pasteur 6 (1892) 181, König, Spieckermann u. Biemer, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrung- u. Genußm. 4 (1901) 721; König, Fühlings landwirtsch. Ztg. (1903) Heft 9; Eijkmann, Zentralbl. f. Bakteriologie. [1] 29 (1901) 841; Jensen, Ebenda [2] 8 (1902) 250; Schreiber, Archiv f. Hyg. 41 (1902) 328; Rubner, Ebenda 38 (1900) 67, sowie die Arbeiten von Lewkowitsch und Marcussen.

³⁾ Kastle u. Loewenhart, Amer. Chem. Journ. 24 (1900) 491; vgl. auch Loewenhart, Amer. Journ. Physiol. 6 (1902) 881; Kastle, Amer. Chem. Journ. 27 (1902) 481.

⁴⁾ Kastle und Loewenhart, Amer. Chem. Journ. 24 (1900) 491, weisen die Lipasen mit Hilfe des leicht verseifbaren Buttersäureäthylesters nach; siehe auch Camus, Compt. rend. Soc. Biol. (1897) 192, 230. Gérard, Compt. rend. 124 (1897) 870; Bull. Soc. Mycol. 13 (1897) 182, wie die Lipase von *Penicillium glaucum* mittels Glycerinbutylesterspaltung nach.

⁵⁾ Claude Bernard, Ann. Chim. Phys. [3] 25 (1849) 474.

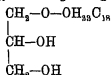
⁶⁾ Boldireff, Zentralbl. f. Physiol. 18 (1905) 440.

⁷⁾ Bodenstein, Vortrag gehalten auf der deutschen Bunsengesellschaft in Dresden, 1906; Zeitschr. f. Elektrochem. 12 (1906) 805.

⁸⁾ Dietz, Zeitschr. f. physiol. Chem. 52 (1907) 279.

Sie zeigten, daß ein von beiden Seiten erreichbares Gleichgewicht existiert, an welchem Säure, Ester und ein- oder auch mehrwertiger Alkohol in bestimmtem Verhältnis beteiligt sind.

Dann führte ferner Hanriot¹⁾ die Esterifizierung des Glycerins mit Mineral- und Fettsäuren in Gegenwart der Serolipase durch. Als wichtigste Untersuchung über die reversible Funktion der Fermente ist endlich die Synthese des Glycerinmonooleats²⁾ mittels pankreatischer Lipase zu nennen, welche Pottévin³⁾ geglikt ist. Nach acht Tagen waren 33% der zu einer Glycerinlösung gegebenen Oelsäure verestert, während in wäßriger Lösung das gebildete Monooleat



einer entsprechenden Zersetzung in seine Komponenten unterlag.

Durch diese Arbeiten, denen sich die Bestätigung der synthetisierenden Wirkungen der Pankreas-, Leber- und Darmlipase durch Berninzzone⁴⁾ anreicht, hat das Schicksal der Fette und der analog gebauten Ester im Körper, deren Werden und Vergehen, je nach den Bedürfnissen des Organismus, eine weitgehende Aufklärung erfahren.

Wie das Glykogen, so erleidet auch der nächst diesem wichtigste Reservestoff eine Spaltung in seine Komponenten, sobald deren Konzentration infolge des Aufbrauches durch den Organismus vermindert worden ist.

Umgekehrt wird dagegen Fett als Reservedepot aufgebaut, sobald die Konzentration an Glycerin und Fettsäure ansteigt, wie dies der Fall ist, wenn eine gesteigerte Zufuhr durch die Nahrung nicht durch eine entsprechende Arbeitsleistung des Körpers kompensiert wird.

¹⁾ Hanriot, Compt. rend. 132 (1901) 212; siehe auch Ebenda S. 842, 146 (1908) 212

²⁾ Daß sich nur das Monooleat und nicht das entsprechende Neutralfett, das Trioleat (Olein) bildet, ist eine Folge der Anhäufung desselben im Reaktionsgemisch. In der Natur wird die weitgehende Synthese dadurch bewerkstelligt, daß die neugebildeten Produkte ununterbrochen fortgeschafft werden.

³⁾ Pottévin, Compt. rend. 136 (1903) 767, 1152, 138 (1904) 378; siehe auch Dörselbe, Bull. Soc. Chim. Paris [5] 35 (1906) 698; Ann. l'Inst. Pasteur 20 (1906) 901.

⁴⁾ Berninzzone, Zentralbl. f. Bakteriologie. [3] 8 (1902) 312.

Was für den Organismus als Ganzes gilt, das gilt ebenso für den Fettstoffwechsel der einzelnen Organe und deren Zellen, in welchen überall lipaseartige Stoffe als Beschleuniger der reversiblen Reaktion enthalten sind¹⁾, so für die Leber²⁾, die Nieren³⁾, das Pankreas⁴⁾ und das Blut⁵⁾.

Am auffälligsten wirkt die Lipase der Darmschleimhaut, deren schon von Ewald beobachtete Eigenschaften¹⁾ auf dem Gehalt an dieser Substanz beruhen. Durch die ununterbrochene Wegschaffung des in der Darmschleimhaut synthetisierten Neutralfettes und die beständige Nachlieferung der Bausteine, Glycerin und Oelsäure (resp. Stearin oder Palmitinsäure) aus dem Darminhalt, wird in diesem eine vollständige Fettverdauung, d. h. eine durch keine Gleichgewichtszustände beschränkte Spaltung des Nahrungsfettes²⁾ durch die pankreatische Lipase ermöglicht³⁾.

Im Zusammenhang mit diesen reversiblen Fermentwirkungen wird wohl auch meine an anderer Stelle erwähnte Annahme einer reversiblen Funktion der fermentähnlichen Toxine als eine notwendige Konsequenz aus der in diesem Kapitel besprochenen Theorie und Erfahrung erscheinen.

Der Spaltung und Synthese der Kohlehydrate und Fette vergleichbar, verläuft endlich auch der Abbau und Aufbau der Eiweißkörper, wenigstens besitzen die bei der Spaltung von Polypeptiden auftretenden Abbauprodukte die Fähigkeit, den weiteren Verlauf der Reaktion zu hemmen¹⁾. Geradezu ein Schulbeispiel für diese Hemmung bietet die Spaltung des Glycyl-l-tyrosins

¹⁾ Siehe J. Loeb, Vorlesungen über Dynamik der Lebenserscheinungen, Leipzig 1906, S. 21.

²⁾ Schmiedeberg, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmacol. 14 (1881) 379; siehe auch Frankel, Deskriptive Biochemie, Wiesbaden 1907, S. 477.

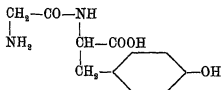
³⁾ Kastle u. Loewenhardt, loc. cit.

⁴⁾ Ewald, loc. cit.

⁵⁾ Pflüger, Pflügers Archiv 80 (1900) 131, 313, 89 (1902) 211, 90 (1902) 1; siehe auch Frank, Zeitschr. f. Biol. 36 (1898) 563; Henriques u. Hansen, Zentralbl. f. Physiol. 14 (1900) 813; Kischensky, Beitr. z. pathol. Anat. 32 (1902); Lombroso u. San Pietro, Biochem. Zentralbl., Ref. 2 (1903) Nr. 1315, nimmt eine vollständige Verseifung der Fette vor der Resorption an, während Munk, Zentralbl. f. Physiol. 14 (1900) 121, annimmt, daß ein Teil des Fettes ungespalten in feinsten Tröpfchenform resorbiert wird.

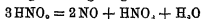
⁶⁾ Vgl. Bodensteins u. Dietz, loc. cit.

⁷⁾ Abdeihalden u. Gigon, Zetschr. f. physiol. Chem. 53 (1907) 251; siehe auch Abdeihalden u. Guggenheim, Ebenda 54 (1908) 331.



dar. Sobald sich eine gewisse Menge des bei der Zersetzung entstehenden l-Tyrosins in der Lösung angesammelt hat, sistiert die Reaktion, was sich durch das Konstantwerden der Drehung zu erkennen gibt. Nach einiger Zeit setzt jedoch die Reaktion wieder ein, um hierauf einer erneuten Hemmung zu unterliegen. Dieser eigenartige Reaktionsverlauf hängt nun nach Abderhalden¹⁾ mit der Abscheidung von Tyrosin aus der Lösung zusammen. Hierdurch wird das hemmende Endprodukt aus dem Reaktionsgleichgewicht eliminiert, und es kann die Reaktion weiterschreiten, bis sich von neuem so viel Tyrosin angehäuft hat, daß die Reaktion gehemmt wird²⁾. Gerade so, wie auch bei gewöhnlichen anorganischen Prozessen aus einer unvollständig verlaufenden Reaktion eine vollständig verlaufende wird, wenn man für Wegschaffung der hemmenden Endprodukte sorgt.

Von den zahlreichen Beispielen derartiger Hemmungen sei die durch Stickoxyd bedingte Verzögerung der Reaktion:



genannt, auf welche Montemartini³⁾ aufmerksam gemacht hat. Zu erwähnen ist auch der von Pendleburg und Miß Seward⁴⁾ untersuchte Fall einer fortschreitenden chemischen Umsetzung. Dieselben fanden, daß eine verdünnte Lösung von Chlorsäure und Salzsäure nur langsam Chlor und Chloroxyde zu entwickeln vermag, und daß die Reaktion bald zum Stillstand kommt

¹⁾ Abderhalden, Lehrb. d. physiol. Chem., 2. Aufl., 1909, S. 681.

²⁾ Abderhalden interpretiert allerdings den Vorgang in anderer Weise. Er nimmt an, daß die Inaktivierung des Fermentes durch eine Bindung an das Tyrosin bewirkt werde und daß im Moment, wo das Tyrosin ausfällt, das Ferment wieder in Freiheit gesetzt werde. Bei der großen Tendenz der Fermente, mit irgend welchen sich bildenden Niederschlägen mitzufallen, erscheint jedoch eine Trennung des Fermentes vom Tyrosin infolge der Ausfällung dieses letzteren weniger einleuchtend, als die Annahme der Hemmung der Reaktion gemäß den Forderungen des Massenwirkungsgesetzes.

³⁾ Montemartini, Atti d. Reale Accad. dei Lincei Rendic. 6 (1890) II, 263.

⁴⁾ Pendleburg u. Miß Seward, Proc. Royal Soc. London 45 (1889) 896.

Wird dagegen eine oxydierbare Substanz wie Jodkalium zugesetzt, so geht der Prozeß mit konstanter Geschwindigkeit weiter ¹⁾.

Nachdem wir nun an anorganischen und organischen Beispielen der verschiedensten Art die theoretische Voraussetzung der durch das Massenwirkungsgesetz dominierten Umkehrbarkeit der Katalysatorwirkung bestätigt gefunden haben, wollen wir noch einmal die durch die Formel

$$K = \frac{k}{k'} = \frac{mk}{mk'}^*)$$

dargestellte Grundforderung, daß der Katalysator ohne Einwirkung auf das Gleichgewicht ist, auf ihr Gültigkeitsbereich hin prüfen. Dabei zeigt sich, daß, solange der Katalysator die Bedingung der Unveränderlichkeit erfüllt, das erwähnte Gesetz in aller Strenge gültig ist. Dies ist jedoch nicht mehr der Fall, sobald der Katalysator bei seiner Wirkung eine chemische oder physikalische Aenderung erfährt.

Bredig ²⁾ betont, daß schon die bloße Aenderung des Dampfdruckes des Katalysators eine Aenderung der Arbeit mit sich bringt, die man zur Fortschaffung des Katalysators aus dem Reaktionsgemisch aufwenden mußte. Nur solange aber diese Arbeit unter gleichen Bedingungen vor und nach der Reaktion dieselbe ist, gilt die erwähnte Gleichung, und es bleibt der Katalysator, wie er war.

Eine Aenderung des Dampfdruckes des Katalysators kann schon in einem sehr konzentrierten System dadurch bedingt sein, daß sich dieses dem Katalysator gegenüber wie ein Lösungsmittel verhält. Wird nun dieses Lösungsmittel durch den Reaktionsverlauf geändert, so wird dadurch auch der Dampfdruck des Katalysators beeinflusst und damit das Gleichgewicht der Reaktion.

Ist der Katalysator in großem Ueberschuß vorhanden, so fungiert er seinerseits als Lösungsmittel für die Reagenzien. Eine Variation der Natur des Lösungsmittels bedingt aber eine Verschiebung der Gleichgewichtskonstante ⁴⁾.

¹⁾ Chlorsäure und Salzsäure wirken aus doppeltem Grunde. Außer ihrer direkten Beteiligung an der Reaktion fungieren sie als schwache Katalysatoren.

²⁾ K ist die Gleichgewichtskonstante, k und k' sind die Geschwindigkeitskonstanten der entgegengesetzten Reaktionen, m jener die Katalysatorwirkung angehende Faktor.

³⁾ Bredig, Ergebnisse d. Physiol. 1 (1902) 189 ff.

⁴⁾ Siehe z. B. Ruff, Ber. d. chem. Ges. 34 (1901) 3509, vgl. Ostwald, Lehrbuch [2] 2, 338.

Selbst intermediäre Änderungen des Katalysators im Verlauf von Zwischenreaktionskatalysen können nach Abel¹⁾ dazu führen, daß Reaktion und Gegenreaktion durch den Katalysator nicht dieselbe Beschleunigung erfahren.

Zu Abweichungen führt es auch, wenn in sehr konzentrierten Systemen die Konzentration der Reagenzien mit der aktiven Menge derselben identifiziert wird²⁾, wie dies Koelichen³⁾ und Michaelis⁴⁾ gezeigt haben. Nur in verdünnter Lösung erwies sich die Gleichgewichtskonstante K als unabhängig von der Konzentration des Systems.

Zusammenfassung.

Alles in allem zeigt der Inhalt dieses Kapitels, wie sowohl die Fermente als auch die anorganischen Katalysatoren im Sinne des Massenwirkungsgesetzes eine reversible Reaktion sowohl von links nach rechts wie von rechts nach links zu beschleunigen vermögen, eine Eigentümlichkeit, die im Bereiche der Lebenserscheinungen wohl den wichtigsten regulatorischen Faktor darstellt.

¹⁾ Abel, Zeitschr. f. Elektrochem. 13 (1907) 555

²⁾ Ostwald, loc. cit. S 359.

³⁾ Koelichen, loc. cit.

⁴⁾ Michaelis, loc. cit.

Schlußwort.

Die vorliegende Arbeit soll dem analytischen Chemiker jeder Richtung eine Uebersicht über das theoretisch und praktisch gleich wichtige Gebiet der Katalyse geben.

In knappen Zügen findet sich in der geschichtlichen Einleitung die Entwicklung der Kenntnisse jener Erscheinungen dargestellt, die Berzelius unter dem Sammelbegriff der „*Katalyse*“ zu einer neuen Einheit zusammengefaßt hat. Was man in älterer und neuerer Zeit über diese Dinge gedacht, — was man zur Erklärung der katalytischen Tatsachen herangezogen, das hat im Kapitel: „Die Theorien der Katalyse“ seinen Platz gefunden, während das Kapitel: „Definition und Gesetze der Katalyse“ über die Behandlungsweise orientiert, welche der Begriff der Katalyse von seiten der modernen physikalischen Chemie erfahren hat¹⁾. Das Kapitel: „Den katalytischen verwandte

¹⁾ Ich möchte den vorliegenden *allgemeinen Teil* der Katalyse nicht abschließen ohne den Hinweis auf eine, erst nach Abschluß der Korrekturen eingesehene Publikation des großen Neuschöpfers des Katalysebegriffs, Ostwald. Es handelt sich um die in den *Annalen der Naturphilosophie* 9 (1910) 1, veröffentlichte Rede, welche Ostwald am 12. Dezember 1909 gehalten hat, als ihm, gerade im Hinblick auf seine gewaltigen Verdienste um die Katalyse, der Nobelpreis zuteil wurde. Außer einem Abriss über die Entwicklung der Katalysenforschung im Ostwaldschen Laboratorium und einer historischen Skizze, die nach Inhalt und Stellungnahme nur wenig abweicht von der eingehend erörterten Dekanatsprogramm, gewähren ein besonderes Interesse Ostwalds Ausführungen darüber, wie er auf Grund seiner Arbeiten über die Esterspaltung, die Rohrzuckerinversion und die Oxydation des Jodwasserstoffs durch Biomäure dazu gelangte, die katalytischen Phänomene als Beschleunigung selbstverlaufender Reaktionen anzusprechen, im Gegensatz zu Berzelius' bekannter Definition, in der die chemische Reaktionsgeschwindigkeit nicht berücksichtigt wurde und — nach Ostwalds Ansicht — nicht berücksichtigt werden könnte, da Ostwald annimmt, daß der Begriff der chemischen Beschleunigung jener Zeit gefehlt habe. Nun will es mir allerdings scheinen, als ob Berzelius wohl imstande gewesen wäre, die Katalyse so zu definieren, wie es Ostwald getan hat. Berzelius brauchte ja nichts anderes zu tun als die Ausdrucksweise zu verallgemeinern, deren sich de Saussure bei der Stärkespaltung mittels Kleber bedient hatte (vgl. S. 12 u. 166). Zeigen doch dieser Ausdruck und andere charakteristische

Erscheinungen“ behandelt die Induktionen, — eine Klasse von Phänomenen, die mit denen der Katalyse wesensverwandt sind, indem auch auf sie Ostwalds Definition der Katalyse als „*Beschleunigung eines langsam verlaufenden chemischen Vorganges durch die Gegenwart eines fremden Stoffes*“ Bezug hat, ohne daß jedoch den beschleunigenden Agenzien der chemischen Induktionen die Fähigkeit der echten Katalysatoren, unverändert aus der Reaktion hervorzugehen, eigentümlich ist.

Die den Reaktionsbeschleunigungen gegenüberstehenden Reaktionsverzögerungen haben ihre Behandlung in einem eigenen Kapitel: „Die negative Katalyse“ erfahren. Es wurde gezeigt, daß ein Körper dann zum negativen Katalysator wird, wenn er imstande ist, einen positiven Katalysator zu inaktivieren. Die verschiedenen Typen dieser Inaktivierung, die Bindung des Reaktionsbeschleunigers, die Abscheidung eines festen, flüssigen oder gasförmigen Ueberzugs auf dem letzteren und die Oberflächenveränderung durch Spuren sind an der Hand von Beispielen erörtert worden.

Positive wie negative Beeinflussungen der Reaktionsgeschwindigkeit durch physikalische Faktoren, wie Licht, Wärme, Elektrizität, Druck usw. finden sich im VI. Kapitel zusammengestellt, während das VII. Kapitel die Reaktionsbeschleunigungen und -verzögerungen be-

Stellen, die ich in der vorliegenden Arbeit erwähnt habe, unzweifelhaft, daß in der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts der Begriff der Reaktionsgeschwindigkeit den Chemikern durchaus kein völlig fremder war. (*Obschon eine mathematische Formulierung nirgends in Erörterung gezogen wurde, verbunden doch Döbereiner, Vogel, de Saussure u. a. mit dem Ausdruck der Beschleunigung die nämlichen Vorstellungen wie wir, und es ist seltsam genug, daß in der späteren Zeit sogar der geniale Schonbein an den abgeklärten Ideen jener Forscher vorüberging.*) Da nun also die Bedeutung der chemischen Geschwindigkeit bei einer Erscheinung klar erkannt worden war, so hatte dieser Begriff eo ipso bei allen analogen Vorgängen Eingang finden müssen im Moment, als dieselben durch Berzelius unter dem Sammelbegriff der „*Katalyse*“ vereinigt wurden. Das Verhängnis für die Katalyse war jedoch, daß ihre wesentlichen Elemente auf getrenntem Stamm gewachsen, daß Berzelius' unvergleichliches Talent das Gemeinsame bei scheinbar weit auseinanderliegenden Tatsachen herauszufinden, und de Saussures oder Döbereiners Sinn für die Bedeutung der Reaktionsgeschwindigkeit verständnislos aneinander vorübergingen. Was jeder der genannten Forscher für die Katalyse errungen, das mußte einzeln nach kurzer Zeit zugrunde gehen, und erst dann konnte die Katalyse zu neuem Leben erwachen, als Ostwald, dank seiner weitumfassenden Begabung, den Ideenkreis eines Berzelius mit demjenigen eines de Saussure in glücklichster Weise in sich verband.

handelt, die ihre Ursache in der Konstitution des Katalysators oder des Substrates besitzen. Die sterische Hinderung und die stereochemische Spezifität gewisser Katalysatoren, insbesondere der Fermente, sind unter anderem in dieses Kapitel einbezogen worden.

Ferner sind die verschiedenen Möglichkeiten, die für die gleichzeitige Einwirkung mehrerer Katalysatoren auf ein Substrat bestehen, im Kapitel: „Die katalytischen Wechselwirkungen“ diskutiert worden. Es können sich entweder die Katalysatoren in ihrer Wirkung gegenseitig nicht beeinflussen, und es ist in diesem Fall die Wirkung auf das Substrat eine additive, oder aber die Katalysatoren beeinflussen sich wechselseitig, und es kann dann die gemeinsame Wirkung den Summationswert beträchtlich übersteigen oder auch niedriger liegen als dieser Summationswert. Unter Umständen fällt die Resultierende sogar negativ aus.

Das letzte Kapitel endlich hat die Reversibilität katalytischer Wirkungen zum Gegenstand. Hier wie im vorhergehenden Kapitel sind die Beispiele biologischer Art besonders zahlreich, denn der reversible Charakter der wichtigsten Fermentreaktionen ist von grundlegender Bedeutung für den Mechanismus der Lebensprozesse, und das nämliche gilt für die positiven und negativen Aktivatoren fermentativer Reaktionen.

Diese gedrängte Inhaltsübersicht mag den Eindruck erwecken, als ob für die analytische Chemie auf diesem Gebiete nicht gerade viel zu holen sei. Dies ist jedoch keineswegs der Fall. Schon die in dem vorliegenden Bande allorts eingestreuten Hinweise auf das analytisch Bemerkenswerte zeigen, welche Bedeutung die Katalyse für die analytische Chemie besitzt. Unter anderem sei hier erinnert an die von Payen und Persoz zur Prüfung von starkemehlhaltigen Substanzen vorgeschlagene Anwendung der Dextrinbildung durch Diastase, an die Entdeckung der Hemmung der Phosphoroxydation durch Spuren gewisser Gase von Thénard und Graham, an Dobereiners Nachweis von Spuren Alkohol in Essigsäure, sowie von Essigsäure auf Grund ihrer gährungshemmenden Eigenschaften, an die Anwendung der katalytischen Wirkung der Wasserstoffionen zur Bestimmung der freien Säure im Magensaft nach der Methode von Hoffmann, an Jones' und Richardsons, sowie Bredigs Methode zur Bestimmung der Konzentration der Wasserstoffionen, an die zahlreichen, den oxydationsbeschleunigenden Einfluß von Hydroxylionen benutzenden Verfahren zum Nachweis des Traubenzuckers, an die titrimetrische Be-

stimmung des als Peroxyd aktivierten Sauerstoffs in der autoxydierten, alkalischen Cerlösung, an die beschleunigende Wirkung von Quecksilber-, Kupfer- und Platinverbindungen bei der oxydativen Zerstörung organischer Substanz nach dem Kjeldahl-Verfahren, an den analogen Einfluß von Manganosalzen bei toxiologischen Untersuchungen nach Villiers, an die Rolle von Manganosalz bei der in salzsaurer Lösung ausgeführten Permanganattitration von Oxalsäure, von Ferrosalz, von Uranoxydsalz und Titanlösung, sowie bei der van der Pfordtenschen Bestimmung von Molybdänverbindungen und Wolframsäure, an die gleichfalls durch Mangansalze bewirkte Beschleunigung der Sauerstoffaufnahme trocknender Öle, an die Bestimmung des Schwefels in Kohle nach Brunck, mit Hilfe der katalytischen Fähigkeit des Kobaltoxyds, an die Verwendung aktivierter Metalle zur Bestimmung der Chlorate, Nitrate und Nitrite, an die zur Platinbestimmung verwendete „induzierte“ Löslichkeit des Platins in Salpetersäure in Gegenwart von Silber, an die in analytischer Hinsicht überaus wichtigen „induzierten Fällungen“, an die von Bigelow und Elroy zur Bestimmung des Milchzuckers neben Rohrzucker benutzte Hemmungswirkung des Fluorions, an die Bestimmung geringer Wassermengen im Alkohol auf Grund der Verlangsamung der Esterbildung in Gegenwart von Wasser, an die Unterscheidung von Alkaloiden und Glykosiden mit Hilfe der durch Alkaloide bewirkten Steigerung der Beschleunigung, welche Quecksilbersalze auf die Oxydation der Guajak tinktur ausüben, an die Aktivierung der Eisensalzkatalyse der Wasserstoffperoxyd-Jodwasserstoffreaktion durch Kupfersalz, und an die Bedeutung der Feststellung von Veränderungen der Wasserstoffperoxydzerersetzung durch Katalase bei der diagnostischen Blutuntersuchung.

Immerhin habe ich in dem vorliegenden *allgemeinen Teil* als Hauptzweck verfolgt, das allgemein Wissenswertes über die Katalyse zu vermitteln und damit ein solides Fundament zu schaffen für den bald nachfolgenden *speziellen Teil*, welcher ausschließlich die katalytischen Methoden der Analyse behandelt.

Zum Schluß gebe ich dem Wunsche Ausdruck, daß es diesem Bande vergönnt sein möge, in dem alle Zweige der Chemie umfassenden Kreise der Analytiker das Interesse für die Lehre von der Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Fremdstoffe zu wecken und zu nähren.

Sachregister.

- Abklingungskurve** der radioaktiven Emanation 287.
Absoluter Nullpunkt 420.
Absorption von Gasen durch Glas 382. 383. 384.
 — von Gasen durch Platin 382. 383.
 — von Sauerstoff durch Terpentin, Pilzsaft usw. 258.
 — von Stählen 382. 383. 392. 395—400. 407. 417. 418. 454. 469. 470.
 — von Wasserstoff durch Kohle 66 78.
 — von Wasserstoff durch Palladium 66. 79. 80.
 — von Wasserstoff durch Platin 65. 78.
Absorptionsfähigkeit 392.
Abtunnung auf bestimmte Schwingungen 899.
Abwässerreinigung 278. 388.
Acetaldehydbildung bei der pyrogenetischen Alkoholzersetzung 418.
Acetaldehydzerfall bei der pyrogenetischen Alkoholzersetzung 428.
 — durch dunkle elektrische Entladung 418.
Acetanilidbildung 367.
Acetessigesteraspaltungen 204.
Acetessigsäuresynthesen 490.
Aceton 329. 383. 482. 484. 562.
Acetondarstellung 383.
Acetonsulfat 366.
Acetonzerlegung durch elektrische Schwingungen 418.
Acetophenon 517.
 — als Medium 482.
Acetylaceton 508.
Acetylchlorid 508.
Acetylenpolymerisation im Licht 408.
Acetylenreduktion 480.
Acetylierung 118.
Acetylschwefelsäure 118.
Acidität 483. 481. 515. 516. 539. 544.
Aconitumoxydase 256.
Addison'sche Krankheit 545. 557.
Addition 449.
Additives Verhalten zweier Katalysatoren 520.
Adrenalin 548.
Adsorptionsbindung 517.
Adsorptionsercheinungen bei induzierten Fällungen 293.
Adsorptionswirkung 79. 87—98. 220. 381. 385.
Äpfelsäure 358.
Äpfelsäureester 441. 445.
Äpfelsäurezersetzung 398.
Aesculin 362.
Aether, gestandener 245. 412.
Aetherbildung 25. 86. 117. 118. 182. 187. 346. 489.
Aetherifikation (siehe Esterifizierung).
Aetherzersetzung durch Aluminiumhaloide 440.
Aethoxyl 497. 568.
Aethylbenzol 507. 508.
Aethylbutyratspaltung und -synthese 146. 572.
Aethylchloriocarbonat 508.
Aethylcyclohexan 480.
Aethylen als Induktor der Sulfurylchloridbildung 296.
 — als negativer Katalysator 309. 310. 313.
Aethylenchloridzersetzung 425.
Aethylen glykol 482.
Aethyleninduktion der Sulfurylchloridbildung 479.
Aethylenjodidzersetzung 329.
Aethylenkohlenwasserstoffbildung, pyrogenetische, aus Alkoholen 427. 428.
Aethylenkohlenwasserstoffe 480. 485. 486.
Aethylenoxydation, katalytische 455.
Aethylen synthese, pyrogenetische 424.
Aethylenzersetzung durch heiße Kontaktsubstanzen 20. 423. 424.
Aethylhydroperoxyd 257.
Aethyljodid-Aethylsulfidreaktion 415.
Aethyljodid-Triäthylaminreaktion 482.
Aethylmerkaptan 417.
Aethylschwefelsäure 117.
Affinität 100. 101. 114. 188. 292. 311. 312. 493. 500. 502. 517. 518.
Affinitätskonstanten 321.

- Affinitätsüberschlässe 498.
 Agglutination 304.
 Akridin 389 398. 400
 Akridinchlorid 388.
 Akrolensamin 249.
 Akrolenszerfall, pyrogenetischer 429
 Aktivatorien 514. 515. 520. 521. 532.
 Aktivier Rohrzucker 103. 104. 150. 431.
 Aktivierung der Eisenkatalyse der Wasserstoffperoxyd-Jodwasserstoffreaktion durch Kupfersulfat 521. 522.
 — der Gärfähigkeit durch Kochsalz 530
 — der Glykolyse durch gallensaure Salze 531.
 — der Hamase durch Kochsalz 531.
 — der Jodkalium-Kaliumpermanganatreaktion durch Eisenkupfersalz 538.
 — der Lipase durch Calcium- und Magnesiumsalze 529.
 — — — durch gallensaure Salze 531.
 — — — durch Serumsalze 530. 531
 — der Pektase durch Calcium- und Magnesiumsalze 531.
 — der Oxydaseen 532. 540.
 — des Anthraoxens durch Bestrahlung 399.
 — des Broms durch Bestrahlung 419
 — des Chlors durch Bestrahlung 394 414. 415. 410.
 — des Fibrinfermentzymbogens durch Calciumsalze 531.
 — des Magnesiums durch Salze 406.
 — des Ozons durch Aluminium 417.
 — des pankreatischen Saftes durch Calciumsalze 478.
 — des Sauerstoffs 32. 36. 72. 73. 74. 126 127. 230. 233—239 243 245 246. 251—254. 258. 266. 392. 410—413. 447
 — des Speichels durch Calciumsalze 530
 — des Staphylotoxins durch Collargol 532.
 — des Sublimats 534. 546.
 — des Trypsinogens durch Calciumsalze 531.
 — des Wasserstoffs 446. 447
 — durch Alkaloide 546 547. 548.
 — durch Ammoniumsalze 530. 544.
 — durch Eisen 527. 538. 551. 552.
 — durch Fluornatrium 529.
 — durch Jod 533
 — durch Kupfer 521. 522. 538
 — durch Quecksilber 525. 526. 532. 533
 — durch Sublimat 525. 526 552
 — durch Wasserstoff- und Hydroxylionen 515 522—525. 528. 539. 540. 543. 546. 547.
 — von Fermenten 528—526. 529—540. 545—557.
 — von Katalysatorien untereinander 515. 520. 521. 537. 538. 539. 548. 552. 556. 557. 558
 Aktivierung von kolloidalen Metallen durch Hydroxylionen 547.
 — von Metallen siehe Metallpaare.
 — von Metallen durch Verwendung als Kathode 343.
 — von Narcotics durch Antipyretica 548.
 — von Narcotics durch Narcotica 547 548.
 — durch Zymogene 533. 534.
 Aktivierungen, negative 536. 537
 — photochemische 400. 551.
 Aktivität, optische 509. 510. 513. 516. 517.
 Aktivitätssteigerung des Platins nach der Vergiftung 37. 336.
 Akkor 222. 244—246. 251. 369. 279. 294. 297. 301
 Akzeptor 232 233 238. 239. 244—247 265. 269. 279. 280 293. 294. 296 301 450.
 Albumatbindung der Schwermetalle 535
 Aldehydase 146 162 255.
 Aldehyd-Benzochinonreaktion im Licht 404.
 Aldehydbildung aus Alkoholen 255. 427—429.
 — aus Monokarbonsäuren 431.
 Aldehyde 234 236 237. 239. 244. 255. 304 305. 317. 330.
 Aldehydkondensation 563
 Aldehydoxydation 234. 236. 237. 239. 244. 433
 Aldol 413
 Aldolkondensationen 206
 Alexin 535.
 Algenschleim 395.
 Aliphatische Verbindungen 305. 438. 490. 494.
 Alkaleszenz 515. 516. 543.
 Alkaleszenzgrad 248. 528. 543 544.
 Alkalipathische Oxydations- und Reduktionsagentien 243.
 Alkalischfärbungen durch Kathoden und Radiumstrahlen 401
 Alkaloide als Verzügiger 318. 335 338.
 Alkaptonurie 542.
 Alkohol als Fermentpaalyator 537.
 Alkoholasen 255.
 Alkoholbildung (siehe Gärung).
 Alkohole, gesättigte und ungesättigte (Zersetzung derselben) 428. 428 435.
 — mehrwertige (Zersetzung derselben in Gegenwart von Uranverbindungen) 393.
 — primäre, sekundäre und tertiäre (Zersetzung derselben) 426. 428 436.

Alkoholzersetzung durch Aluminiumhalogenide 440.
 — unter dem Einfluß von Blei, Braunterstein, Kobalt, Kupfer, Porzellan, Silber, Spieglase, Ton (glühend), Wismut, Zink, Zinn 20. 36. 426. 427. 428. 480.
 — unter dem Einfluß von elektrischen Schwingungen 418.
 — unter dem Einfluß von Wärme allein 427.
 Alkyle 503.
 Alkylhalogene siehe Halogenalkyle.
 Alkyljodide 486.
 Allofurankrylsäure 407.
 Allokrotonsäure 482.
 Allotroper Phosphor 411.
 Allotroper Sauerstoff siehe Ozon.
 Allotropes Silber 411.
 Allotropisierung 103. 104. 411. 412. 418.
 Allozimsäure 407.
 Allozinnamylidenessigsäure 407.
 Allylalkohol 429. 488.
 Allylalkoholzerfall, pyrogenetischer 429
 Allylmethylkarbinol 489
 Alterungserscheinungen 157.
 Aluminium, aktiviertes 281. 282. 440. 445. 446.
 Aluminiumangreifbarkeit in Seewasser 489
 Aluminiumbromid 506.
 Aluminiumchlorid 241. 331. 506. 507. 508.
 Aluminiumkarbur 440
 Aluminiumkatalysen 145 241 261. 291. 293. 295. 331. 355 428. 440 441. 447. 448. 465 471. 476 480 506. 507. 508. 541.
 Aluminiumoxychlorid 508.
 Aluminium-Quecksilberpaar 445. 446.
 Aluminium-Siliciumreaktion 446.
 Amalgamation mit Hilfe des elektrischen Stromes 438.
 Amalgame 281. 282. 316. 365. 438. 441. 445 471.
 Ambozeptol 535.
 Ameisensäure 119. 197. 199. 200. 201. 202. 413. 489. 503.
 Ameisensäurebildung aus Zucker 197. 199—202.
 Ameisensäuredarstellung aus Kohlenoxyd und Wasser durch stille Entladung 418.
 — aus Kohlensäure und Wasser durch stille Entladung 418.
 — aus Oxalsäure durch Glyzerinkatalyse 119.
 Ameisensäuregärung der Glukose 197
 Ameisensäure-Jodsäurereaktion 333.
 Ameisensäureoxydation 265. 533.
 Ameisensäurezerfall bei der pyrogenetischen Alkoholzersetzung 418.

Amidbildung aus den Ammonsalzen organischer Säuren 488.
 Amikronen 524.
 Amine 352 365. 488. 489. 494
 — Darstellung nach Sabatier 480.
 Aminobuttersäure 512.
 Aminooxydasen 256.
 Amino-resorcin-dimethyläther 495.
 Ammosäuren 227. 305 398 463 510. 512.
 Aminovaleriansäure 512.
 Ammoniak als negativer Katalysator 352.
 Ammoniakbildung 565.
 Ammoniakdarstellung, elektrolytische 471.
 Ammoniak einfluß auf die Ionenbeweglichkeit 371.
 Ammoniakoxydation siehe Oxydation.
 Ammoniak-synthese unter dem Einfluß von Bismut, Eisen, Kupfer, Zink und Zinnoxid 85
 — unter dem Einfluß von elektrischen Schwingungen 418.
 — unter dem Einfluß von Kohle und Tonstücken 425.
 — unter dem Einfluß von Platin 565.
 Ammoniumkarbamatbildung 350.
 Ammoniumnitrat-zersetzung durch Platin 41. 192 195.
 Ammoniumnitrat-zersetzung durch Platin 107. 190 352.
 Ammoniumsälze als negative Katalysatoren 355
 Amphotere Elektrolyte 524. 543
 Amygdalin 17. 36. 151—156. 359. 558. 572
 Amylacetatzersetzung 381. 382. 563. 564.
 Amylalkohol 485.
 Amylalkoholzersetzung im Licht 403.
 Amylase 534.
 Amylenbildung durch Esterzerfall 147.
 Anaëroxydase 259. 260.
 Anfeuchten von Pulvern 422.
 Anhydride, innere 493.
 Anhydrisierung, intramolekulare 492.
 Anhydritbildung durch Druck 434.
 Anhydronole 206. 293.
 Anilidbildung 98. 367 488 489
 Anilin 249. 284 318. 335. 367. 470. 471. 487. 517.
 Anilinoxydation 466.
 Anilinschwarzdarstellung 465. 466.
 Anionenwirkung 331. 352 355. 466. 487. 468. 528 529
 Anisol 465.
 Anodenspannung 451 452.
 Anpassung 259 260.
 Antagonismus 355. 356.
 Anthrachinon 475.
 Anthrachinon-disulfosaures Natrium 388.
 Anthranol 393.

- Anthrazenderivate 508.
 Anthrazenpolymerisation 398 399. 418.
 Anthenzyme 257. 262 422.
 Anthkatalase 262.
 Anthmonkatalysen 284 287. 342. 440.
 447. 455. 465. 478.
 Anthmonwasserstoffzersetzung 91. 92. 214.
 Antiseptische Kraft der Schwermetall-
 salze 529.
 Antitoxine 257. 336. 422 556.
 Anthvenin 422.
 Antozon 72.
 Antozonide 126.
 Anziehungskraft 100. 101. 102 810.
 Arbutinspaltung 359.
 Arginase 510.
 Arginin 510.
 Aromatische Verbindungen 488. 490.
 Arsenbestimmung 436. 441.
 Arsenessor 260.
 Arsengewöhnung 260.
 Arsenige Säure als Fermentparalysator
 537.
 — — als Induktor 267.
 Arsensulfidreduktion 446.
 Arsenoxydation 288. 289. 245. 278 280.
 Arsenkatalysen 250 284 316. 384. 385.
 341. 357. 440. 474 553.
 Arsenoxydation 285. 438.
 Arsenisulfidhexahydratzersetzung
 durch Druck 434.
 Arsenvergiftung des Platins 341. 368
 Arsenwasserstoffzersetzung 92. 214. 332.
 421
 Arylhydroxylamine 470 494.
 Arzneimittelablenkung in erkrankte Ge-
 webe 538.
 Asparagin 322. 335.
 Asparaginsäure 510.
 Aspergillus niger 530.
 Assimilation 551.
 — der Kohlensäure 408. 409.
 Assoziation 354. 377 878 488. 484.
 Atomarer Sauerstoff 72—75.
 Atomgewicht 359. 480. 460. 461. 487.
 489. 496.
 Atomvolumen 498. 500.
 Atoxyl 260.
 Atropin 548.
 Auf Lösungsgeschwindigkeit 83. 433. 440.
 441 442.
 Ausflockung von kolloidal gelösten Stoffen
 331. 528; Verzögerung derselben durch
 Kolloide 372
 Ausbeugen 42. 180. 131. 188. 139 166.
 167. 178. 216. 217. 218. 232. 308. 374.
 435. 459.
 — durch Einkristalle 42.
 — durch Gase 435.
 — durch Glas 42 435.
 Ausbeugen durch Metall 42. 435
 Autokatalyse 43. 88. 91 112. 160. 161.
 207—220 241 248. 259. 298 327. 358.
 355. 366 382. 394. 398 409 422. 431.
 492.
 — Erklärung derselben 221. 521.
 — Gleichungen derselben 208. 214. 215.
 — sekundäre 327.
 Autolytische Prozesse 526. 538.
 Autopsendokatalyse 241.
 Autosensibilisierung 398
 Autoxydation 36 72—75 126 127. 226.
 229. 232—239. 246—249. 258. 274.
 346 364. 417. 450. 458.
 Autoxydator 232. 450.
 Azidipathische Oxydations- und Reduk-
 tionsagentien 243.
 Azobenzol 471.
 Azokörperreduktion 445.
 Azokuppelung 225 487
 Azoxykörper 471. 494.
 Bacillus pyocyaneus 422. 541.
 Bakterienansammlung 304.
 Bariumkatalysen 355. 383. 466
 Bariumoxyd Darstellung im Graphittiegel
 384.
 — im Platintiegel 384.
 Barium-Sodareaktion 434.
 Basedowsche Krankheit 545.
 Bariumkapazität des Serums 515.
 Begleitfällung siehe Okklusion.
 Bakteriofische Regel 292.
 Belladonnaoxydase 256
 Benzalacetophenon 292.
 Benzaldehyd-Blausäurereaktion 496.
 Benzaldehydoxydation 244. 255. 410.
 — langsame 234. 236. 237. 239.
 Benzaldehydphenylhydrazon 336.
 Benzaldehyd- und Benzoesäureoxydation
 des Indigo 239. 550.
 Benzaldehydzerfall bei der pyrogeneti-
 schen Benzylalkoholspaltung 428.
 Benzhydrol 489
 Benzhydrolyspaltung 197.
 Benzochinon-Aldehydreaktion im Licht
 404
 Benzoesäuren 211. 237. 330. 491. 493.
 502. 504.
 Benzozinkondensation 495.
 Benzoinspaltung 196
 Benzoinsynthese 118 143.
 Benzol 348. 354 366 465. 506. 507.
 Benzoldisulfid 349.
 Benzoldisulfoxyd 349.
 Benzolsulfonchlorid 348.
 Benzolsulfonchloridreduktion 438.
 Benzophenon 465. 507.
 Benzoylacetetylperoxyd 237
 Benzoylchlorid 465. 489.

Benzoylperoxyd 287.
 Benzoylpropionsäure 506.
 Benzylalkohol als Lösungsmittel 482.
 Benzylalkoholzersehung 426. 428.
 Benzylchlorid 485.
 Berlinerblau 841. 863.
 Bernsteinsäure 317. 330. 331.
 Berührungswirkung siehe unter Kontaktwirkung.
 Beschleunigung durch Alkalien 85. 104. 105. 111. 113. 186. 143. 144. 140. 198 bis 204. 225. 236. 247. 248. 288. 321. 323. 324. 332. 351. 354. 355. 378. 408. 467. 522—525. 528. 540. 542—547. 558. 562. 568.
 — durch Enzyme 12. 13. 16. 36. 184. 186. 145. 255.
 — durch Eröshütterung 397.
 — durch Kapillarattraktion 370.
 — durch Licht siehe photochemische Vorgänge.
 — durch Säuren 13—17. 36. 104—119. 186. 140—151. 174. 190. 191. 200. 206. 209. 210. 212. 213. 218. 309. 322. 323. 324. 332. 350. 352. 354. 373. 380. 382. 407. 431. 432. 461. 462. 467. 471. 481. 482. 502—505. 511. 521. 527. 536. 539. 540. 548.
 — durch Wärme siehe Wärmewirkungen.
 Bestimmung des Schwefels in Kohle 412.
 — kleiner Wassermengen im Alkohol 504.
 Bildungswärme 423.
 Bimolekulare Reaktionen 148. 149. 163. 176. 178. 179. 184. 186. 208. 237. 366.
 Bismuteinkatalysen 194. 195. 196. 382. 412. 425. 478. 475. 476. 480. 561.
 Bindung von positiven Katalysatoren durch negative 300. 314. 315. 317. 320. 321. 323. 329. 330. 334. 337 bis 340. 367. 464. 465. 536. 554.
 — von positiven Katalysatoren untereinander 553. 558.
 — von Wassermolekülen 355. 375.
 — zwischen Katalysator und Substrat 257. 381. 392. 516. 517. 543. 544. 575.
 Binnendruck 375. 377. 379. 433. 454.
 Blastenborie 362.
 Butatation der Zuckerarten 111. 144. 205. 326. 359. 452.
 Bittermandelöl 410.
 Blatternymphe 261.
 Blattfarbstoff siehe Chlorophyll.
 Blausäurevergiftung von anorganischen und organischen Fermenten 329. 332 bis 337. 340. 368. 586.
 Blei als Induktor 280. 285. 390.
 Bleichung von Farbstoffen 400.
 Blauammerkristalle 120.
 Bleiammerprozeß 37. 51—54. 57. 117. 119—122. 184. 224. 240.

Bleikatalysen 194. 268. 280. 285. 314. 327. 342. 345. 425. 439. 440. 471. 476. 538.
 Bleizestörung durch Salzlösungen 282.
 Blondlotstrahlung 391.
 Blutegelextrakt 555.
 Blutfarbstoff siehe Hämoglobin.
 Blutgerinnung 526.
 Blutkörperchenquellung 528.
 Blutkörperchenschrumpfung 528.
 Blutlaugensalzreaktion auf Wasserstoffperoxyd im Licht 393.
 Blutplättchen 382.
 Boletus luridus 263.
 — scaber 263.
 Borneol 522.
 Böttcherische Zuckerprobe 544.
 Braunstein als Induktor 280.
 Braunsteinkatalysen bei der Kaliumchloratzersetzung 412.
 — bei der Ozonbildung 412.
 — bei der Wasserstoffperoxydzersetzung 128. 135. 537.
 — beim Deaconprozeß 476.
 Brenzweinsäure 469.
 Bromatdarstellung, elektrolytische 472.
 Brombernsteinsäurezersehung 353.
 Bromeln 539.
 Bromessigsäurezersehung 483.
 Bromfluorreaktion 383.
 Bromierung von Anilinen 449. 503.
 — von Benzol 147. 448.
 — von Brommethyl 385.
 — von Pentamethylbenzol und Duroil 405. 406.
 — von Phenolen 449. 503.
 Bromjodkatalysen bei der Bromierung des Benzols 448.
 Bromion-Chloräurereaktion 444.
 Bromkalium 360. 405.
 Bromsäure-Jodwasserstoffreaktion 185. 140. 142. 146. 147. 151. 456. 460.
 Bromsilber 360. 389. 399. 405. 411.
 Bromüberträger 447.
 Bromwasserstoffbildung 353. 382.
 Buttersäure 539. 572.
 Buttersäureäthylesterverzeifung 572.
 Butylalkohole 464. 485. 489.
 Butyljodid, sekundäres 486.
 — tertiäres 486.
 Butyramid 352.
 Calciumaktivierungen siehe Aktivierung.
 Calciumhypochlorit 473.
 Calciumkatalysen 291. 302. 355. 466.
 Carosche Säure 272. 333.
 Casse 246.
 Cellulose 261.
 Cephalopodenschwarzdrüsen 540. 541.
 Cer als Induktor 246. 247. 248.

- Cerebrin 330.
 Cerium oxalcom technicum 249.
 Cerkatalysen 233. 247—250. 320. 407
 424. 455. 476. 558.
 Cerperoxyd 246. 247
 Chalkone 292
 Chamaleon 274. 275
 Chinin 286. 318. 355 362. 391. 395. 398.
 400. 556.
 Chinit 441
 Chinolinmethylumhydroxyd 412.
 Chinolinsynthese 249.
 Chinonoxydation im Licht 404
 Chloracetanilidbildung aus Acetylchlor-
 anilid 212
 Chloradrenal 390.
 Chloräthyl 506.
 Chloralpolymerisation im Licht 408.
 Chloralsodareaktion 369.
 Chloratbestimmung 446.
 Chloratbildung, elektrolytische 452.
 Chloratdastellung, elektrolytische 472.
 Chloratreduktion 446.
 Chloratzersetzung 23. 184. 215. 404.
 412 472.
 Chlorwasserzersetzung 483.
 Chlorhydrine 518.
 Chloridkatalysen 328 330. 332 335. 363.
 429. 430. 551. 544 554. 555
 Chlorierung aromatischer Verbindungen
 219. 420 448 449 465.
 — des Äthylens 296.
 — des Benzols bei Gegenwart von Kata-
 lysatoren 86. 145. 175. 176. 191. 448.
 449 520 527.
 — des Chlormethyls 585
 — induzierte 296 297. 307.
 — von Metallen 349.
 — von Nitrobenzol 448. 465.
 Chloralkaligas 219. 220. 311 348 350.
 368. 408. 404. 414. 415. 420
 Chlormethyl 189. 465.
 Chloroform, Verwendung desselben als
 beschleunigendes und verzögerndes
 Agens 335. 369. 537.
 — Verwendung desselben bei Friedel-
 Craftschen Reaktionen 506.
 Chloroformdarstellung aus Chloralhydrat
 361. 362.
 — durch Chlorieren von Chlormethyl in
 Gegenwart von Tierkohle 385.
 Chlorophyll 263. 396. 409. 551.
 Chlorsäure 142. 149. 243.
 Chlorsäure-Bromonreaktion 444
 Chlorsäure-Jodwasserstoffreaktion 558.
 Chlorsäure-Salzsäurereaktion 149.
 Chlorsäure-Schwefelsäurereaktion 142.
 Chlorsäurezersetzung durch Licht 404
 Chlorsilberfällung in Gegenwart von
 Chloroform 369.
 Chlorsilberzersetzung 420.
 Chlornickstoffzersetzung durch Licht 408.
 Chlorwasserzersetzung durch Licht 359.
 404.
 Chorioideapigment 542.
 Chromat-Gelatinerreaktion im Licht 405.
 Chromatphotographie 405.
 Chromdioxyd 240.
 Chromhydroxyd 240.
 Chromchloridlösung 872.
 Chromionen-Wasserstoffionenreaktion
 378
 Chromkatalysen 135 140. 233 261. 277.
 291. 302. 357 372 387. 407. 439. 460.
 461 472—476 565.
 Chromsaure-Arsenigsäurereaktion 297
 Chromsaure-Eisenoxydulreaktion 268
 275. 357.
 Chromsaure-Indigoreaktion 267.
 Chromsaure-Jodwasserstoffreaktion 142
 224. 225. 247
 Chromsaure-Manganoxydulreaktion 275.
 Chromsaure-Oxalsäurereaktion 276.
 Chromsaure-Phosphorsäurereaktion
 275.
 Chromsaure-Weinstenstiumreaktion 275
 Chromsäurenachweis mittels Wasserstoff-
 peroxyd 329.
 Cis-Form 519.
 Co-Ferment 548 551.
 Corchorus olitorius-Oxydase 263. 550.
 Coronium 496.
 Cumaranonring 292
 Cyan als explosionsbegünstigendes Agens
 351.
 Cyanbildung unter Druck 434.
 Cyanexplosion 350.
 Cyanveränderung im Licht 404.
 Cyanionkatalyse der Benzoinsynthese
 118. 143.
 Cyankahumvergiftung von Platinelek-
 troden 452
 Cyanquecksilber 451.
 Cyan und Cyanverbindungen als nega-
 tive Katalysatoren 310 318 325. 328
 329. 333—340. 343.
 Cymol 506.
 Cytase 529.
 Cytolytische Stoffe 529. 535.
 Daguerrotypie 401
 Dampfdruckänderung 378 464. 576.
 Darmphase 573. 574
 Darmtätigkeitsvermehrung durch Subli-
 mat 526.
 Deacon-Prozeß 474—478.
 Deacon-Prozeßreaktionsmechanismus
 474
 Deduktion 219. 220.
 Dehydratisierung von Thoriumsulfat 366.

- Dehydrogenisierungen, pyrogenetische
 siehe unter Oxydationen
 Dehydrovanillin 263.
 Depolarisatoren 389 442. 470.
 Destillation der Steinkohle 566
 Detonation von Acetylen durch schwach
 glühende Platin-, Kupfer- und Silber-
 spiralen 428.
 Dextrin 359.
 Dextrose siehe Glukose.
 Diabetes 515 545. 557. 569.
 Diacetonalkoholspaltung und -bildung
 144. 467. 523 558 562 568.
 Dialyse 530. 567.
 Diaminovaleriansäure siehe Ornithin
 Dianthrone 396. 398. 399. 418
 Diastase 12. 13. 15 16. 86. 106. 132
 134. 161. 162 165. 226. 254. 260 322.
 323. 330. 334. 335. 338 359. 430 431.
 514. 524. 537. 567. 568. 570.
 Diatomeen 862.
 Diazoessigesterfall 136. 142 350 354
 3-Diazoknabazol 404.
 Diazokörper 350. 404 487.
 Diazotierung 495.
 Dibenzylkarbinol 489.
 Dibrombernsteinsäure 421 430. 481 482.
 Dibromide, aliphatische 494.
 — aromatische 494.
 Dibromparaoxybenzaldehyd-phenylhydr-
 azon 226.
 Dichloralkohol 439.
 Dichlorbiphenyl-pentamethyldiamin
 495.
 Dichlorpropylalkohol 439.
 Didym 476.
 Dielektrizitätskonstante 109
 Diffusion bei der Auflösung eines Me-
 talls in Säuren 441. 442.
 — bei heterogenen Katalysen 82. 83.
 86 88 89. 91. 93. 170. 171. 214
 — von Wasserstoff durch Platin 65
 — von Zink in Platin 439.
 Diffusionsgeschwindigkeit von Wasser-
 stoff durch Platin 65.
 Dihalogentoluole 558
 Dihepten 480.
 Dihydroxylamin 472.
 Dijodacetylsäurefall 479
 Dikarbonsäuren, ungesättigte 519.
 Dilatometrische Methode 563.
 Dimethylarylhydroxylamine 494
 Dimorphismus des Baryts 384
 2,4-Dinitrotoluol 240
 Diospyrooxydase 256.
 Dioxetonbildung im Licht 404.
 Dipeptide 512
 Diphenylbutadienumlagerung in die
 Trans-Form im Licht 404.
 Diphenylbutan 480.
- Diphenylotatetienumlagerung im Licht
 404.
 Diptherietoxine 255 532.
 Dislokation des Moleküls 419.
 Dissoziation der Ester tertiären Alko-
 hole 212. 213. 381. 382.
 — der Moleküle von Metallen bei der
 Lösung in anderen Metallen 66.
 — der Moleküle von Wasserstoff und
 Sauerstoff in Platin 65
 — der Wassermoleküle 106. 108. 112.
 118. 114. 351. 478
 — des Wasserstofftrioxyds 450
 — elektrolytische 352 353. 376—380.
 524. 529.
 — elektrolytische Veränderung derselben
 durch Alkoholanatz 350. 380 481,
 durch Druck 431. 432; durch gleich-
 ionige Elektrolyte 298 352. 353 358.
 367. 481. 524; durch Verdünnung 481,
 durch sonstige Agentien 502.
 — von Kohlenwasserstoffen 565.
 — von Triäthylsulfonjodid 415.
 Dissoziationsänderung von Säuren durch
 positive und negative Gruppen 461.
 490.
 Dissoziationsgrad 111. 144. 332. 378.
 379. 433. 468. 502. 508.
 Dissoziationskatalysen 341
 Dissoziationskonstante 431. 539.
 Dissoziationstemperatur 508.
 Dissoziationsvermehrung von Säuren
 durch Neutralsalze 109—112 376. 377.
 467 523.
 Dissoziationszustand 355. 378. 379. 380
 481
 Dissozierende Kraft von Lösungsmitteln
 65. 109 112. 347. 354 377. 379. 380.
 454. 483.
 — Kraft von Platin 65.
 Diurese 355. 526.
 Divinyl 428.
 Dominantentheorie 463.
 Doppelaktivierung 252
 Doppelatome 236
 Doppelbindungen 315.
 Doppelmoleküle 433. 434. 503.
 Druckeinfluß auf chemische Reaktionen
 330. 430—436. 454.
 Drüsensekrete 526.
 Durchlässigkeit des belichteten Chlors
 für bestimmte Lichtstrahlen 220.
 — des Eisens für Wasserstoff 68. 69
 — des Palladiums für Wasserstoff 65
 Edelmetalle als Aktivatoren der Leber-
 autolyse 538.
 Ederische Lösung 388. 394.
 Eigenschwingungen 500
 Eigenschwingungsperiode 399.

- Einfluß des Elektrodenmaterials auf die Reaktionsgeschwindigkeit und die Natur der Produkte 470. 471. 472.
 — von Erschütterungen auf chemische Reaktionen 397.
 Einflüsse der Gefäßwandung 380—385. 454.
 Eisen als Induktor 280. 281. 241. 242. 268. 271. 275. 291.
 Eisenamalgam 441.
 Eisenchloridzersetzung im Licht 393. 408.
 Eisenchlorid-Zinnchloridreaktion 147.
 Eisencyanid 341.
 Eisenionoxydation 451.
 Eisenkatalysen 124. 135. 144. 145. 182. 193. 194. 224. 225. 233. 246. 247. 250. 261. 288. 800. 818. 820. 824—829. 840. 844. 357. 358. 387. 392. 393. 394. 403. 406. 413. 415. 423. 425. 428. 439. 440. 443—445. 456. 460. 461. 465. 470. 473. 474.
 Eisenkohlepaar 442.
 Eisenkupferpaar 446.
 Eisenoxalatentwickler 387.
 Eisenoxalatzersetzung 387.
 Eisenoxydation in Gegenwart von Schwefel 437.
 Eisentherapie 546. 547.
 Eisenzerstörung durch verschiedene Agentien 282. 284. 344. 439. 440. 442.
 — in Seewasser und Schutzmittel des Eisens 282. 284. 345. 440. 442.
 Eiweißkoagulation durch Rhodanate 438.
 Eiweißkörperabbau und -aufbau 574.
 Elektrische Einflüsse bei chemischen Reaktionen 285. 286. 350. 437—446. 453. 454.
 Elektrische Schwingungen 418. 419.
 Elektrischer Funke, chemische Wirkungen desselben 350. 416.
 Elektrochemische Spannungsreihe 444.
 Elektroden 449—452. 459. 470. 471. 472.
 Elektrolyse und Katalyse 449.
 — verdünnter Schwefelsäure mit Wechselstrom 398.
 Elektrolyt, amphoterer 514.
 Elektrolytische Reaktionen 449—452. 470—473.
 Elektrolytische Zellen im Licht 417.
 Elektrolytischer Lösungsdruck im Licht 400.
 Elektrolytisches Gesetz 488.
 Elektromotorische Kraft und Katalyse 444.
 — — von Gasketten und Verhalten gegenüber Giften 452.
 Elektronen 344. 496. 499.
 Elektrostriktion 376. 379. 454.
 Elementarteilchen 499.
 Elodea Canadensis 355.
 Emanation von Phosphor 288.
 — von Radium 287.
 Embryonalsubstanz 557.
 Emission von Strahlen 397. 398. 399. 417. 418. 424.
 Emulsin 17. 86. 151. 158. 156. 260. 324. 359. 421. 511. 524. 558. 569—572.
 Endperiode bei Induktionen 267. 269.
 Enterokinase 526. 533. 534.
 Entschwefelung des Leuchtgases durch rotglühendes Eisenoxyd 425.
 — des Leuchtgases durch glühende Erdsulfate 425.
 Entwicklung der durch kurzweilige Strahlen belichteten photographischen Platte durch gelbes und grünes Licht 401.
 — der mit Röntgenstrahlen behandelten photographischen Platte durch ultrarotes Licht 401.
 Entwicklungsbeschleunigung organisierter Gebilde durch den elektrischen Strom 452. 458.
 Entwicklungsverzögerung bei der photographischen Platte 860. 866.
 Entzündungstemperatur von Knallgas 434.
 Enzyme siehe Fermente.
 Enzymbindung 156. 157. 159. 390.
 Enzymwirkung 46. 62. 76. 145. 151. 152. — und Temperatur 157. 158. 390. 421. 422.
 Eosin 362. 388—392. 396.
 Erbiumkatalysen 407.
 Erdalkalisalzkatalysen 383. 461. 466. 541.
 Erden, seltene 248. 249. 250. 387. 407. 424. 455. 476. 477. 480.
 Erglühen der Metalle der Platingruppe im Wasserstoffstrom 20. 21. 22.
 Ergrünen von Pflanzenkeimlingen am Licht 402.
 Erhärtung von Gips und Zement durch Elektrolytlösungen 328. 477.
 Erklärung der Katalyse durch auflösende Gasblasen 130. 131.
 — — — durch Aenderung der Energieverhältnisse der aufeinanderwirkenden Substanzen 147.
 — — — durch die Annahme, daß die Katalysatoren Energietransformatoren seien 40. 42.
 — — — durch Hilfsaffinitäten 98—102. 114. 115. 116.
 — — — durch intramolekulare Umlagerung 103. 104. 105. 116. 117. 411.
 — — — durch Ionenvermehrung 106 bis 113. 116.
 — — — durch molekulare Schwingungen 80—88.
 — — — durch Verdichtung 43. 50. 77—81. 93. 410.

- Erklärung der Katalyse durch Zerlegung der Moleküle in die reaktionsfähigen Atome 64—76
 — — — durch Zwischenreaktionen 117 bis 182. 410.
 — — — mit Hilfe elektrischer Vorstellungen 42. 44. 45.
 — — — mit Hilfe der kinetischen Gastheorie 40.
 — — — thermische 38—43.
 — negativer Katalysen 323—346.
 — — — durch Bildung einer Schutzschicht auf dem Katalysator 316. 337. 339—347. 367.
 — — — durch Bindung positiver Katalysatoren siehe Bindung.
 — — — durch Aenderung der Oberflächenspannung 340.
 — — — durch Spannungen der Flüssigkeitsoberfläche beim toten Raum 369.
 — — — durch Substratveränderung 332. 333.
 — — — durch Uebersättigungs-, Verdunstungs- und Diffusionsphänomene beim toten Raum 369.
 — — — durch Zerstörung des Katalysators 333.
 Erklärung der Valenz nach Thomson 499.
 Ermüdung, lichtelektrische 417.
 Erstarrung der kolloidalen Kieselsäure 323.
 Erstarrungsfähigkeit von Gelatinelösungen 371.
 Essigsäure als Katalysator 254. 296. 297. 359. 367.
 Essigsäure-Anilinreaktion siehe Anilidbildung.
 Essigsäurebakterienoxydase 197.
 Essigsäurebildung aus Glukose 197. 199. 200.
 Essigsäurezerersetzung 393. 419.
 Esterifikationsgeschwindigkeit 354. 484. 485. 494. 501—505.
 Esterifikationskonstante 494.
 Esterifizierbarkeit und Konstitutionsbestimmung 484. 485. 493.
 Esterifizierung der Säuren durch Alkohole und vice versa 81. 95. 154. 189. 212. 219. 350. 461—463. 488. 491—494. 497. 501—504. 511. 527. 562. 564. 572. 573.
 Esterkatalyse durch Säuren 86. 93—96. 107—115. 140. 150. 174. 306. 307. 332. 432. 461. 463. 467. 493. 494. 516. 526. 548. 563. 564. 573.
 Esterseigel 491. 500.
 Esterpaltung durch Enzyme 146. 163. 164. 513. 531. 543.
 Esterverseifung durch Aluminiumchlorid 440.
 — durch Basen 94. 178. 329. 376. 380. 468. 467. 481. 482. 489. 493. 494. 514. 516. 523.
 Eudiometrische Verwendung des Platins 26. 27. 28. 37.
 Englobulin 355.
 Fällungen, induzierte 288—295. 307.
 Fällungsbeschleunigung durch gerinnendes Eiweiß 295.
 — durch Kieselgur 295.
 — durch Tonerde 295.
 Fällungsreaktionen 280. 273. 288—295. 302. 303. 304. 369. 371. 372. 383. 397. 468.
 Fällungsverhinderungen 273. 302—305. 353.
 Fällungsvermögen 466. 468.
 Fehlingsche Lösung 227. 228.
 Fermente 46. 56—63. 113. 132. 136. 145. 146. 149—165. 174. 197—203. 208. 220. 224. 226. 228. 240. 246. 250—266. 276. 278. 306. 308. 322. 323. 324. 330—333. 359. 364. 366. 372. 389. 390. 391. 395. 397. 408. 409. 421. 430. 438. 450. 458. 477. 506—517. 523—537. 540—552. 555. 556. 558. 561. 566—574. 577.
 Fernkräfte, hydrodynamische 500.
 Ferrialsz-Weinsäurereaktion 297.
 Ferrochlorwasserstoffsäure 231.
 Ferrosin 262.
 Ferro- und Ferrverbindungen siehe Eisen.
 Fettsäure Fermente siehe Lipasen.
 Fettstoffwechsel 574.
 Fettsynthese mittels ausgeschnittener Darmstücke 566.
 — mittels Lipasen 566. 573. 574.
 Fettverdauung 574.
 Fettverseifung 573. 574.
 Fibrin 257. 258. 509.
 Fibrinferment 135. 546. 556.
 Fibrinfermentzymogen 531.
 Flagellaten 333.
 Flavanone 292.
 Flavone 292.
 Fluorammonium 530.
 Fluorbromreaktion 333.
 Fluoresceine 388—392. 396. 400.
 Fluoreszenz 383. 389. 391. 392. 395—400.
 Fluoreszenzhelligkeit und photochemische Zersetzung 400.
 Fluoreszierende Substanzen 388—392. 395—401.
 Fluoride als hemmende Agentien 332.
 Fluoridkatalyse der Eisensalzoxydation 268. 530.
 — der Oxalsäureoxydation 268.
 Fluorsilicium als Beschleuniger der Ozonbildung 357.

Fluorwasserstoffsäure 354.
 Formaldehyd 255. 265. 380. 384.
 Formänderung der Moleküle 103. 104
 105. 194.
 Formixym 197.
 Friedel-Craftsche Reaktion 465
 Fructose 510. 515.
 Fulgide 886.
 Fumarsäure 353. 519.
 Fundulus 855
 Funkentelegraphie, abgestimmte 399.
 Furfuralkrylsäure 407.

Galaktose 278. 365. 510 564. 568. 570.
 Galaktosylase 203.
 Galvamsche Elemente durch Lichtwirkung 400.
 Gärung, alkoholische 46. 47 132. 146.
 149 155. 191. 197—203 237. 241.
 252 258 258 262. 265 278. 306
 309. 336. 510. 530. 545. 556 559
 — — in den Geweben und vermittels
 deren Preßsäften 202. 252. 258 545.
 — induzierte 278.
 — ohne Enzyme 198—203.
 Gasentwicklung aus übersättigter Lösung
 in Gegenwart eines anderen Gases
 218.
 — durch tönende Schwingungen 374.
 Gaskette 233.
 Gasselbentständer 423. 477.
 Gefäßgröße, Einfluß derselben 277.
 Gefäßwandwirkung 329. 362. 380—385.
 426. 478
 Gegenreaktion siehe Reversibilität der
 katalytischen Reaktionen.
 Gekoppelte Reaktionen 244. 265. 279.
 297 290. 449
 Gelatine-Chromatreaktion im Licht 405.
 Gelatineschmelzpunkt 466. 467.
 Gelbildner 371.
 Generatorgas 479.
 Gentianose 509.
 Gentobiose 509.
 Gentobiose 509.
 Gentopikrin 359.
 Gentien 493.
 Geotropische Reizung von Wurzelspitzen
 422.
 Gerinnung 556.
 Geschwindigkeitskoeffizient siehe Geschwindigkeitskonstante.
 Geschwindigkeitskonstante 144 177. 180.
 181. 185. 186 187. 421. 481—484 489.
 502. 508. 504 513. 520. 560. 562.
 571. 576.
 — Verwendung zur Konstitutionsbestimmung
 von Chlorhydrinen 518.
 Geschwindigkeitsquotient 421. 580.
 Gewebeatmung 552.

Gifte und elektromotorische Kraft von
 Gasketten 452
 Glasfärbungen durch ultraviolettes Licht,
 Kathoden- und Radiumstrahlen 401.
 Glaskatalysen 329. 380. 381. 382. 383.
 476.
 Glaubersalz katalyse der Verwitterung
 des Natriumsulfatheptahydrates 404.
 Gleichgewicht 41. 107. 134. 154. 155
 156. 210 211. 218. 238. 333. 379
 409. 430 453. 475. 479 580—583.
 568—576.
 Gleichgewicht beim Deacon-Prozeß 475.
 — beim Hochofenprozeß 479
 — chemisches, und Magnetismus 458.
 — der Reaktion und Katalysatorwirkung
 41. 107. 134. 154. 155. 156. 210—218.
 379. 409. 430. 561. 566. 576.
 — der Reaktion und Temperatur 41.
 Gleichgewicht, falsches 153. 155—157.
 257. 360. 558. 561
 Gleichgewichte, photochemische 409
 Gleichgewichtskatalysator 409.
 Gleichgewichtskonstante 154. 155. 210.
 386. 504. 560 562. 576. 577.
 Gleichgewichtslage 561.
 Gleichgewichtstörung durch Druck 481.
 — durch Licht 386
 Globulinoxidasen 255. 257. 532
 Glukazetase 197.
 Glukose 236. 247. 248. 252 254 256.
 262 278 326. 330. 509. 510. 515. 564.
 567—572.
 Glukose- α -Glukosid 569.
 Glukose- β -Glukosid 569.
 Glukosidspaltungen durch Enzyme 17.
 36. 98. 151—156. 359. 511.
 — durch Säuren 98.
 Glukosidsynthesen 570. 571. 572.
 Glukosylase 203. 256. 258.
 Glutaminsäure 509.
 Glyzerin als Fermentparalysator 537.
 — als Fettkomponente 568
 — als Katalysator bei der Amensen-
 sauredarstellung 119.
 — als Konservierungsmittel 360. 371.
 — als Reaktionsverzögerer 360 361
 — bei der Chinolinsynthese 249
 Glyzerinbutylesterspaltung 572.
 Glyzerinmonooleat 573.
 Glyzerinsäure 509.
 Glyzerinwirkung auf Rohrzucker, Mal-
 tose, Milchsäure und Raffinose 436.
 Glycyl-l-tyrosin 574.
 Glykogenaufbau und -abbau 257. 569.
 570. 573.
 Glykolsäure 469
 Glykolsäureester 463.
 Glykolyse 248. 531. 534. 545.
 Glykolytisches Ferment 543. 545.

- Glykosidische Bitterstoffe 546.
 Glykowitz 856
 Gold als Induktor 286.
 Goldkatalysen 84. 135. 320. 328. 329.
 340. 423. 446. 455. 456. 461. 532
 Goldlösung in Salzsäure in Gegenwart
 von Eisenchlorid 284.
 Graphitbildung des Urgebirges 425
 Graphitkatalysen 428. 440. 441. 442.
 Grenzkohlenwasserstoffbildung aus Mono-
 karbonsäuren 481.
 Grove-Element 241. 445.
 Guajak 268. 380. 413.
 Guajakoxydation, katalytische 552
 Guajakreaktion, Bildung der Guajak-
 tinktur durch Platin, Gold, Silber,
 Quecksilbersalze, organische Fermente,
 rote Blutkörperchen 33. 255. 256. 258.
 261—266. 546.
 Guyardsche Bestimmung des Mangans
 272. 273.
 — Reaktion 268.
 Haftdruck 375. 376.
 Halogenalkyl 490.
 Halogenalkyl-Triäthylaminreaktion 488.
 486
 Halogenbestimmung nach Carius 486.
 Halogenierung organischer Verbindun-
 gen im Licht 405. 465.
 Halogenierungsgeschwindigkeit und elek-
 trischer Charakter von Verbindungen
 501.
 Halogenoxydsäuren 486.
 Halogensilber 341. 348. 360. 369. 399.
 401. 403
 Halogenüberträger 447. 448. 449. 508.
 Halogenübertragung 447. 448. 449. 460.
 Halogenwasserstoffabspaltung aus Chlor-
 hydrinen 518
 — aus Mono- und Dihalogenverbindungen
 486. 518.
 Hämas 261. 266. 328. 328. 380. 381.
 382. 384. 389. 531
 Hamasgifte siehe Vergiftung des Pla-
 tins und der Hämas.
 Hämatin 551.
 Hämoglobin 251. 261. 262. 263. 535. 551.
 Hämolysen 534. 535.
 Hämolysine 530. 534. 535. 536.
 Harnsäureausscheidung, Beeinflussung
 derselben durch kolloidale Edelmetalle
 532.
 Harnstoff 239. 335. 338. 353. 380. 425.
 482. 510. 555. 564
 Harnstoffbildung aus Acetylen, Ammo-
 niak und Luft durch erhitztes Platin 425.
 — aus Ammoniumcyanat 380. 482
 — aus Benzol, Ammoniak und Luft
 durch erhitztes Platin 425.
 Hauptsatz, zweiter 561.
 Hefe siehe Gärung.
 Heizverfahren durch katalytische Me-
 thylalkoholoxydation 428.
 Helleborus 551
 Hemmung o-ständiger Gruppen 463.
 Hemmungswirkung auf die alkoholische
 Gärung 309.
 — der alkalisch reagierenden Salze und
 der Nitrite auf die Autoxydation von
 Metallen 364.
 — der Ausfällung des Eisenoxys usw.
 durch organische Substanzen 31. 302.
 303. 372.
 — der Blausäure auf die Wasserstoff-
 peroxydzersetzung unter dem Einfluß
 von Platin und roten Blutkörperchen
 33.
 — der Blausäure auf Fermente 33. 536.
 — der Chloride von Kalium, Natrium,
 Ammonium, Magnesium, Strontium,
 Zink, Nickel, Kobalt, Cadmium, auf
 die Bromsäure-Jodwasserstoffreaktion
 460. 461.
 — der entstehenden Produkte auf die
 Oxydation von Ferrosalzen 367. 368.
 — der gesättigten einwertigen Alkohole
 auf die Sulfitoroxydation 464.
 — der Keimung von Säuren durch Rho-
 danate 438
 — der Kohlensäure auf die Sacchari-
 fikation der Stärke 15. 309.
 — der Phosphoroxxydation im Organis-
 mus 306.
 — der Reaktionsfähigkeit durch längere
 Belichtung 411.
 — der Salzsäure auf die Sublimatreduk-
 tion durch Oxalsäure 408.
 — der Säuren auf die alkoholische Gär-
 ung 25. 37.
 — des Äthylens auf die Entzündung
 der explosiblen Knallgasgemische 19.
 309. 310.
 — des Äthylens und Aethers auf die
 Oxydation des Kaliums 19.
 — des Alkohols, Aethers, Terpentinols,
 Äthylens usw. auf die Oxydation des
 Phosphors 19. 309. 310. 311. 346.
 — des Alkohols auf die alkoholische
 Gärung 25.
 — des Alkohols auf die Rohrzucker-
 inversion 481.
 — des Ammoniaks, Äthylens, Chlors,
 Chlorwasserstoffs, Kohlenoxys, Queck-
 silbers, Schwefelammoniums, Schwefel-
 wasserstoffs usw. auf die Platinkata-
 lysen 21. 28. 33. 79. 309. 310. 312.
 316. und auf die Gasreinigung durch
 den elektrischen Funken 29.
 — des Chlorophylls auf die hydroly-

- tische Aufspaltung cyklischer Ketone 396.
- Hemmungswirkung des Cyanquecksilbers auf die Thiosulfatoxydation und die Ferroionenoxydation 451. 452.
- des Jods auf die Dianthrasenbildung 396.
- des Jodkaliums auf den sulfationbildenden Nebenprozeß der Thiosulfatoxydation 461.
- des Kochsalzes auf die alkoholische Gärung 25.
- des Lösungsmittels auf die Bildung des Triäthylsulfinjodids 482.
- des Schwefelwasserstoffs auf die Wasserstoffperoxydersetzung durch Fermente 38.
- des Silbers auf die Lösung des Eisens in Schwefelsäure und Salpetersäure 80.
- des Uranins, Urannitrats, Kupfersulfats, des Eosins und der Stärke auf die photochemische Oxydation des Jodwasserstoffs durch Sauerstoff 396.
- des Zinks auf die Zerstörung des Eisens in Seewasser 29.
- durch Cholate 531.
- durch reaktionseigene Produkte 536. 536—575.
- durch Soda, Borax, Flußsäure, Fluornatrium, Oxalate und Rhodanate bei der Labkoagulation 530.
- einer Druckerhöhung auf die Verbindungsfähigkeit des Sauerstoffs 484.
- von absorbierenden Stoffen auf photochemische Reaktionen 395.
- von Acetaten auf die Katalyse durch Essigsäure 359.
- von Acetonsulfat auf die Entwicklung photographischer Platten 366.
- von Alkalien auf die Jodionen-katalyse des Wasserstoffperoxyds 525.
- von Alkalilösungen auf die Wasserstoffperoxydersetzung durch Fermente und kolloidale Metalle 523.
- von Alkohol dämpfen auf die Ammoniumkarbonatbildung 366.
- von Aluminium- und Kaliumsulfat auf die Lösung von Zink in Schwefelsäure 283.
- von Ammoniumionen auf die Umwandlung des Serumalbumins 355.
- von Anilin auf die Wasserstoffperoxydkatalyse 335.
- von Anilinfarbstoffen auf Invertase 537.
- von Amonen auf die Wirkung von Kationen und umgekehrt 355.
- von Antimon und Kupfer auf die Angreifbarkeit von Blei durch Schwefelsäure 342.
- Hemmungswirkung von arabischem Gummi usw. auf die Fällung von Alkaloiden durch Tannin und Quecksilberjodidjodkalium 308.
- von arabischem Gummi usw. auf die Fällung von Phosphorsäure durch phosphormolybdansaures Ammon 308.
- von arabischem Gummi usw. auf die Fällung von Schwefelmetallen und Metalloxyden 308.
- von arseniger Säure auf die Wasserstoffperoxydkatalyse 335.
- von arseniger Säure bei der Wirkung des Platins auf die Wasserstoffoxydation durch konzentrierte Schwefelsäure 553.
- von arseniger Säure auf die Zymase-wirkung 537.
- von Benzol auf seine Nitrierung 366 367.
- von Blausäure auf die Knallgaskatalyse 334.
- von Blausäure auf die Reduktion der Jodsäure 333.
- von Blausäure auf die Wasserstoffperoxydkatalyse siehe Cyanverbindungen.
- von Bleioxyd und Magnesia auf die Zerstörung des Kautschuks 342.
- von Bleisalzen auf das Leuchten des Phosphors 314.
- von Brom auf die Entwicklung von Biomerberplatten und bei der Lichtwirkung auf dieselben 405.
- von Bromen auf die Platin- und Hämassekatalyse des Wasserstoffperoxyds 332.
- von Bromkalium auf die Entwicklung photographischer Platten 360.
- von Calcium-, Mangan- und Aluminiumen auf die Giftwirkung des Chinins 355.
- von Chinin auf die Säurebildung im Blut 536.
- von Chinin auf die Hippursäurebildung 556.
- von Chlorammonium auf die Bro-tation der Glukose in Gegenwart von Ammoniak 359.
- von Chlorammonium auf die Kalium-Calciumchloridbildung 368.
- von Chlorammonium auf die Wasserstoffperoxydkatalyse 335.
- von Chlor auf die Ozonbildung 356. 357.
- von Chloronen auf die Platin- und Hämassekatalyse des Wasserstoffperoxyds 332.
- von Chlorokalium auf die Sauerstoffentwicklung aus Kaliumchlorat und Braunstein 357.

Hemmungswirkung von Chloroform bei der Bildung magnesiumorganischer Verbindungen 369.

— von Chloroform, Glycerin und Alkohol auf Enzymwirkungen 537

— von Chlor und Chloroxyden auf die Zersetzung von Chlorsäure und Salzsäure 575.

— von Cholesterin auf Tetanolysin 535. 555.

— von Chromsalzen auf die Fällung des Eisens durch Natriumacetat 302.

— von konzentrierten Ferrosulfatlösungen auf die Tyrosinasewirkung 540.

— von Cyankalium auf die Absterbeprozesse von Seesterneien 288.

— von Doppelbindungen enthaltenden Substanzen auf die Phosphoroxydation 315.

— von Eisenoxydhydrat auf die Fällung des Manganperoxyds 278

— von Eisensalz auf die durch Kupfersulfat beschleunigte Jodwasserstoff-Wasserstoffperoxydreaktion 151.

— von Eisensalz auf die Wolframsäurekatalyse der Wasserstoffperoxyd-Jodwasserstoffreaktion 552.

— von Ferrisalzen auf die Oxydation der Jodide 358.

— von Ferrisalzen auf die Oxydation des Ferrosulfats durch Chromsäure 357

— von feuchter Luft auf die Knallgasvereinigung 91.

— von Formaldehyd auf die Starke-spaltung durch Diastase 334.

— von Glycerin auf die Zersetzung von Schwefelammonium 360

— von Glycerin auf die Zersetzung von Schwefelwasserstoff 360

— von Glycerin auf die Zersetzung von Wasserstoffperoxyd 360.

— von großen Fluornatriumkonzentrationen auf die Wirkung der Pankreaslipase 529.

— von Hirudin auf die Tätigkeit des Fibrinfermentes 555. 556.

— von Hydrazin auf die Knallgaskatalyse 334

— von Hydrochinon auf die Spaltung des Arbutins 559

— von Hydroxylamin auf die Knallgaskatalyse 334.

— von Hydroxylamin auf die Wasserstoffperoxydkatalyse 335.

— von hydroxylhaltigen aliphatischen Körpern auf Fällungsreaktionen 305.

— von Hydroxyphenolen auf die Zersetzung von Hypochlorit 355.

— von Hydroxyphenolen auf die Zersetzung der Nitrozellulose 355.

Hemmungswirkung, gegenseitige, von Ionen und Alkaloiden 356.

— von Jod auf die Bromsäure-Jodwasserstoffreaktion 460.

— von Jod auf die Wasserstoffperoxydkatalyse 335. 337.

— von Jodiden auf die Phosphoroxydation 315.

— von Jod und Brom auf die Knallgaskatalyse 334.

— von Jodwasserstoff auf die Lösung von Zink in Säuren 288.

— von Kalmsalzen auf die Wasserzersetzung durch Natriumamalgam 365

— von Kalksalzen auf Invertase 587.

— von Kampfer, Thymol und Borsäure auf die Schwefelwasserstoffzersetzung 363.

— von Karbonaten auf die Angreifbarkeit von Bleiröhren 342.

— von Kationen auf die Ptyalin- und Invertinwirkung 529

— von Kochsalz auf die Wasserstoffperoxydzersetzung 554.

— von Kohlenoxyd auf die Wasserstoffperoxydkatalyse 335. 336.

— von Kohlenoxyd auf seine Verbrennung 367.

— von Kolloiden auf Sedimentationen 372.

— von kristallinischen Körpern auf die Fällung von Kolloiden 304.

— von Kupfersulfat auf das Leuchten des Phosphors 314.

— von Kupferjodür auf die Knallgaskatalyse 334.

— von Kupfersulfat auf die Wasserstoffoxydation durch konzentrierte Schwefelsäure 554.

— von lichtabsorbierenden Stoffen auf chemische Reaktionen 362.

— von Magnesiumsalzen auf die baktericide Wirkung des Kalks 355

— von Magnesiumsalz auf die Fällung des Calciumoxalats 302.

— von Mangan auf die Umwandlung von α -, β - und γ -Ferrit 385

— von Mannit auf die Sulfatoxydation 136. 300 301. 554.

— von mehrwertigen Kationen auf die Giftwirkung einwertiger 355. 356.

— von Metallen auf die Lösungsfähigkeit anderer Metalle in Säuren 284

— von Molybden-, Vanadin-, Wolframoxyd und den Sulfaten von Magnesium, Zink und Thorium auf die Oxydation des Wasserstoffs durch konzentrierte Schwefelsäure 364.

— von Natriumsulfat (alkalisch) auf die Knallgaskatalyse 334.

Hemmungswirkung von negativen Substituenten auf die Semikarbazonbildung 501.

— von nicht dissoziierten Giften (Cyanquecksilber, Brucin) auf die Thio-sulfatoxydation 888.

— der Niederschlagsbildung in Sublimationsübungen durch Zusätze 298.

— von Nikotin auf die Invertin- und Emulsinwirkung 587.

— von organischen Stoffen auf die Ammoniakbildung beim Kjeldahl-Prozeß 341.

— von organischen Stoffen und Metallsalzen auf die Bildung von Arsenwasserstoff 341. 342.

— von α -, resp. ortho- oder periständigen Gruppen auf die chemischen Reaktionen, siehe sterische Hinderung.

— von Oxalsäure auf die Beilmerblaubildung 868.

— von Quecksilbercyanid auf die Knallgaskatalyse 334.

— von Peptonen auf die Tätigkeit des Fibrinfermentes 555. 556.

— von Peptonen auf Tetanolyse 555.

— von Peroxydase auf die alkoholische Gärung 262. 263. 265

— von Phenol auf das Leuchten des Phosphors 314.

— von Phosphor auf die Oxydationsvorgänge im Organismus 806.

— von Phosphorwasserstoff auf die Knallgaskatalyse 334.

— von Platin auf die Lösung von Eisen in Salpetersäure 345

— von Polyphenolen auf die Spaltung des Arbutins 859.

— von Radiumstrahlen auf die Zellteilung 287.

— von Saccharin auf die Verdauungsfermenttätigkeit 364.

— von Salpetersäure auf den Zerfall der Uebermangansäure 868. 864.

— von Salzen auf den Diazocessigesterzerfall 354.

— von Salzen ohne gemeinsames Ion auf die Stickstoffentwicklung aus Ammoniumnitrit 852.

— von Salzsäure auf die Ausfällung des Goldes durch Oxalsäure 858.

— von Salzsäure auf die Wasserstoffperoxydkatalyse 335.

— von Salzsäure und Metallochloriden auf die Zersetzung des Chlornitroxyds 859.

— von Sauerstoff auf photochemische Reaktionen 394.

— von Sauerstoff bei Photochlorierungen 219.

Hemmungswirkung von Sauerstoff, Wasserstoff und Chlor auf die Chlorknallgasverbindung 868

— von Säuren auf die alkoholische Gärung 868.

— von Säuren auf die Eisensalzkatalyse der Wasserstoffperoxyd-Jodwasserstoffreaktion 521. 553.

— von Säuren auf die Hydrolyse des Carbonylsulfids 360

— von Säuren auf die Kohlensäureentwicklung aus dem Oxalessäurehydrat 190.

— von Säuren auf die Wasserstoffperoxydzersetzung 34. 523.

— von Schwefelammonium auf die Einwirkung verschiedener Lösungen auf Kupfer 339

— von Schwefelkohlenstoff auf die Knallgaskatalyse 334

— von Schwefelmetallen, Chloriden usw. auf das Glimmen von Papier 363.

— von Schwefelsäure auf die photochemische Zersetzung des Jodwasserstoffs 400.

— von Schwefeltrioxyd auf seine eigene Bildung 88.

— von Schwefelwasserstoff auf die Knallgaskatalyse 334.

— von Schwefelwasserstoff auf die Wasserstoffperoxydkatalyse 335. 336

— von schwefliger Säure, Schwefelsäure, Halogenen, Halogenwasserstoff und Phosphorsäure auf die Umwandlung der beiden Formen des flüchtigen Schwefels 364. 365 566.

— von Spannungen der Flüssigkeitsoberfläche auf chemische Reaktionen siehe toter Raum

— von Stärke, Dextrin, Zucker, Glycerin, Eiweiß und Leim auf die Hydrasinbildung aus Monochloramin 194.

— von Stickoxyd auf die Zersetzung der salpetrigen Säure 575.

— von Sublimat, Alkohol, Formaldehyd, Alkali, Seifen und Fluornatrium auf die Lipasewirkung 539.

— von Sublimat auf das Leuchten des Phosphors 314.

— von Sublimat auf die Diastaseswirkung 338.

— von Sublimat auf die durch Platin beschleunigte Lösung des Zinks in Säuren 316

— von Sublimat auf die Knallgaskatalyse 334.

— von Sublimat auf die Wasserstoffperoxydkatalyse 335

— von Sublimat in größeren Konzentrationen auf Fermentprozesse 338. 526. 552.

- Hemmungswirkung von ultravioletten Strahlen, sowie β - und γ -Radiumstrahlen auf Enzyme 587.
- von Wasser auf chemische Reaktionen 354. 356. 357 443. 448. 504 505. 527. 558.
- von Wasser auf die Kontaktwirkung des Eisenoxys 357
- von Wasser auf die Oxydation des Phosphors 357.
- von Wasser auf die Oxydation des Phosphorwasserstoffs 356.
- von Wasser auf die Ozonersetzung 356
- von Wasser auf die Umlagerung der Synaldoximacetate 354
- von Wasser auf die Veremigung des Chlors mit Wasserstoff 356.
- von Wasser auf die Wirkungen von Metallkombinationen 443.
- von Wasser auf hypolytische Wirkungen 556
- von Wasser bei der Esterifizierung 504. 505. 527.
- von Wasser bei Metallchloridkatalysen 527.
- von Wasserdampf auf die Ammoniakzersehung 356.
- von Wasserdampf auf die Reduktionen durch Wasserstoff 356.
- von Wasserstoffionen auf die Absterbeprozesse von Seesterneiern 288.
- von Wasserstoffionen auf die Reifung von Seesterneiern 288.
- von Wasserstoffionen auf die Wasserstoffperoxydkatalyse 538.
- von Wasserstoffionen auf Fermentwirkungen 541.
- von Weinsäure auf die Fällung der Antimonsäure durch Magnesiamischung 304.
- von Weinsäure auf die Fällung der Tantalsäure 303. 304.
- von Weinsäure auf die Fällung des Urans durch Schwefelammonium 302.
- von Weinsäure auf die Fällung von Berylliumoxyd, Tonerde, den seltenen Erden und Zirkondioxyd 303.
- von wenig oxydierbaren Metallen auf die Oxydation des Zinks 345
- von Zinnchlorur auf die Sulfitoxydation 553. 554.
- von Zucker und Kolloiden auf die Fällung des amorphen Phosphors durch Kochsalz 302.
- von Zucker und Kolloiden auf die Fällung des Chlorsilbers 302.
- von Zucker und Kolloiden auf die Fällung des Eisenhydroxyds 302.
- Hemmungswirkung von Zucker und Kolloiden auf die Fällung des Schwefels 302.
- von Zucker und Kolloiden auf die Fällung des Silberchromats 302.
- von Zucker auf die Starkeespaltung 359.
- Heptan 480.
- α -Hepten 480.
- Hexabiosen 509.
- Hexan als Medium 482.
- Hexosen 514
- Hilfsaffinitäten 98—101. 114.
- Hilfsstoffe 514. 548.
- Hinderung, sterische 490—496.
- Hippursäurebildung in der Niere 556.
- Hirudin 555.
- Hochofenprozeß 479.
- Holoxyde 284. 265
- Holzbrandapparate 423.
- Homogentinsäure 423. 540. 542.
- Hormone 545. 553. 557
- Hydratation durch Metalle 98. 112 326. 327. 565.
- Hydratation von Calciumoxyd, Natriumsulfat und Portlandzement 326
- Hydratation von Wasserstoff- und Hydroxylionen 118
- Hydratierung von Thorsulfat 366
- Hydrazin 193. 194. 204. 352. 449. 470.
- Hydrazindarstellung (Raschig) 198. 194.
- Hydrazinzerfall in Gegenwart von Platin 204
- Hydrazokörper 445
- Hydrierung in Gegenwart von Nickel 69 70. 429.
- in Gegenwart von Platin und Palladium 68—71.
- und Ringaufspaltung 69. 70.
- Hydrierungen, pyrogenetische 429. 480.
- Hydrochinon 255. 359. 365.
- Hydrolyse cyklischer Ketone im Licht in Gegenwart von Chlorophyll 396.
- der Ester durch Säuren siehe Esterkatalyse.
- der Glukoside durch Enzyme siehe Spaltung.
- der Glukoside durch Säuren siehe Spaltung
- der Karbonate 514.
- der Laktone 209
- der Mannane durch Seminae 529.
- der Polysaccharide durch Enzyme siehe Spaltung.
- der Polysaccharide durch Säuren siehe Spaltung der Polysaccharide
- der sauren Phosphate 514.
- der Sulfonester 380.
- der Sulfosäuren 380.
- des Arginins 510.
- des Carbonsulfids 174. 360. 368. 371. 380.

- Hydrolyse durch Cytase 529.
 — durch Glycerin 436.
 — von Mangansalzen 549.
 — von Polypeptiden 512. 513.
 Hydrotropische Reizung von Wurzel-
 spitzen 422.
 Hydroxylamchlorhydratvergiftung von
 Platinelektroden 452.
 Hydroxylamin Darstellung 445. 471. 527.
 Hydroxylaminreaktionen 496.
 Hydroxylaminzerfall 193.
 Hydroxylionenabspaltungsfähigkeit und
 elektropositiver oder elektronegativer
 Charakter der Atome im Molekül
 501.
 Hydroxylionenkatalysen siehe Beschleunigung
 durch Basen.
 Hydrolysegrad, Bestimmung desselben
 562.
 Hydrozimtsäure 504.
 Hyocyaninracemisierung 144.
 Hyperosmose 555.
 Hypersalivation durch Sublimat 526.
 Hypochloritdarstellung, elektrolytische
 472.
 Hypochloritersetzung 555.
 Hypojodit 188. 184.
 Hypophosphit-Wasserreaktion 564.
 Immunkörper 380 535.
 Inaktivierung des bestrahlten Chlors
 durch Wasser, Salzlösungen und unter-
 chlorige Säure 414. 415.
 — von Enzymen 153. 156—160. 257.
 536 537. 552.
 — von Katalysatoren siehe Hemmung-
 wirkung.
 Indigkarmin 252.
 Indigo 236. 239. 244. 254. 261. 265. 266
 380. 412. 446.
 Indigochromsäurereaktion 267.
 Indigoentfärbung 244. 254. 266.
 Indigoreduktion 254. 446.
 Indophenolprobe 256.
 Induktion, gegenseitige 279—283. 305.
 306.
 Induktionen (induzierte Reaktionen) 55.
 56. 173. 207. 224—230. 238 239 242
 bis 247 259. 265—302. 305—308. 319.
 409. 418. 419. 479.
 — negative 301—305. 308 314.
 — photochemische 219 220. 414. 415.
 Induktionsmechanismus 247.
 Induktionsperiode 267. 269. 356.
 Induktionszeit 442.
 Induktoren 227. 238 239. 244. 245. 269
 270 279. 291. 295. 301. 307. 314.
 Induzierte Lösungen siehe Lösungen.
 Induzierte Reaktionen siehe Induktionen.
 Inklusionserscheinungen 293.
 Inkubationszeit 386.
 Innere Reibung siehe Viskosität.
 Innere Sekretion 558. 557.
 Intermittierende Belichtung 419.
 Intoxikationen 336.
 Intramolekulare Anhydrierung 492.
 — Umlagerung 248.
 Inversion des Menthons siehe Menthon-
 inversion.
 — des Rohrzuckers siehe Rohrzucker-
 inversion.
 Inversionsgeschwindigkeit 571.
 Inversionskonstante 528.
 Invertase (Invertin) 136 145. 161. 162.
 328. 331. 390 509. 529. 537. 539. 570
 571.
 Invertierende Wirkung 527.
 Invertzucker 567 568 570.
 Ionenbildung aus neutralen Atomen
 499.
 Ionenvermehrung und Katalyse 106.
 112. 113.
 Ionenwirkung 325. 338. 355. 356. 466.
 467. 468. 528 529.
 Ionisation der Luft durch Phosphor 73.
 288.
 — durch Platin 70. 71.
 — durch Radiumverbindungen 71.
 — durch Wasserstoffperoxyd 417.
 Ionisation des Chlors im Licht 394. 414.
 415.
 Ionisation und Reaktionsfähigkeit 75.
 76. 115 116. 344 382. 394 529.
 — und Viskosität 469.
 Iridiumkatalysen 324. 327. 455. 474.
 Isatensäure 244.
 Isoamylalkohol 510.
 Isoamyljodid 486.
 Isoborneol 522.
 Isobuttersäure 463.
 Isobuttersäureersetzung 393.
 Isobutylalkohol 317. 461. 464.
 Isobutylenbildung aus tetraärem Butyl-
 alkohol 485.
 Isobutyljodid 486.
 Isoeoxanthion 493.
 Isolaktose 568. 570.
 Isomaltose 568. 569 570.
 Isomerie und Katalyse 464. 469. 486.
 Isomerisation 71. 354.
 Isomerisationen in Gegenwart von Me-
 tallen der Platingruppe und Nickel 69.
 70. 71.
 Isomerisierungen im Licht 404.
 Isooxykapronsäure 494.
 Isopropylalkohol 489.
 Isopropyljodid 486.
 Isoserin 512.
 Itamalsäure siehe zweibasische γ -Oxy-
 säuren

- Jod als Aktivator 588
 — als Halogenüberträger 447.
 — und Jodide als negative Katalysatoren 815. 826. 828. 829. 834. 835. 887. 888.
 Jodchlorid(bromid)katalysen 86. 145. 176. 449. 520.
 Joderweißverbindungen 387.
 Jodidersetzung durch Zellulose im Licht 407.
 Jodionenkatalyse der Oxydation von phosphoriger Säure durch Persulfat 188. 222.
 — — von Sulfat 299. 300.
 — — von Thiosulfat 451.
 — des Wasserstoffperoxyds 118. 148. 182—185. 222. 248. 328. 520. 525.
 — Beschleunigung derselben durch Ceralsäure 118.
 Jodkalium-Kaliumbichromatreaktion 147.
 Jodkalium-Kaliumpersulfatreaktion 135. 144.
 Jodkaliumstärkebläuung 239. 244. 264.
 Jodkaliumersetzung durch gestandenen Aether 412.
 Jodoform 588.
 Jodothyryn 585.
 Jodsäure-Ameisensäurereaktion 388.
 Jodsäure-Jodwasserstoffreaktion 336.
 Jodsäure-schweflige Säurereaktion 388.
 Jodstoffsäureersetzung durch Licht 408.
 Jodüberträger 447.
 Jodwasserstoffabspaltung aus aliphatischen Jodtiren 486.
 Jodwasserstoff-Arsensäurereaktion 448.
 Jodwasserstoffbildung 382. 383.
 Jodwasserstoff-Bromsäurereaktion 185. 140. 142. 146. 147. 151. 456. 460.
 Jodwasserstoff-Chlorsäurereaktion 858.
 Jodwasserstoff-Chromsäurereaktion 142. 224. 225.
 Jodwasserstoff-Jodsäurereaktion 147. 151. 858.
 Jodwasserstoff-Kaliumbichromatreaktion 151.
 Jodwasserstoff-Kaliumpersulfat (Ueberschwefelsäurereaktion) 151. 225. 588.
 Jodwasserstoffnatriumthiosulfatreaktion 145.
 Jod-Wasserstoffperoxydiereaktion 387.
 Jodwasserstoff-Salpetersäurereaktion 326. 381.
 Jodwasserstoff-Sauerstoffreaktion 895. 896. 400.
 Jodwasserstoff-Wasserstoffperoxydreaktion 185. 142. 144. 151. 182. 186. 187. 225. 520. 521. 589. 552. 558.
 Jodwasserstoffersetzung 176. 826. 362. 388. 895. 896. 400. 408. 406. 561.
 Johannesbrot 529.
 Kachexia, thyrioprive 545.
 Kadmiunkatalysen 124. 327. 358. 440. 461. 471. 481.
 Kaliumbichromat-Jodkaliumreaktion 147.
 Kaliumbromat-Jodwasserstoffreaktion 151.
 Kaliumcalciumtartratbildung 363.
 Kaliumchloridersetzung in Gegenwart von Katalysatoren 28. 184. 185. 215. 412.
 Kaliumferrioxalatverfärbung 387.
 Kaliumpermanganatitrationen siehe Permanganat.
 Kaliumpermanganatersetzung im Licht 408.
 Kaliumpersulfat-Jodkaliumreaktion 135. 144. 588.
 Kaliumpersulfatkatalyse des Wasserstoffperoxyd 588.
 Kalkstickstoffdüngerdarstellung 429.
 Kampfer 514. 522.
 — als Katalysator 296. 297.
 Kampferkarbonsäure 513—517.
 Kapillaratraktion und Katalyse 361. 370. 879. 454.
 Kapillaritätskonstante 361.
 Karboxyl 469. 491. 492. 498. 497.
 Kaseinfermentation durch Lab 186. 182.
 Katalase-Cyanwasserstoffverbindung 383.
 Katalasen 257—266. 330. 333. 339. 554.
 Katalysatoren 46. 183. 184. 187. 188. 189. 151. 175. 182. 185. 191. 208. 206. 207. 221—224. 227. 281. 288. 314. 324. 325. 328. 351. 408. 409. 420. 444. 453. 466. 478. 479. 484. 562.
 — asymmetrische 516. 517.
 — negative siehe unter Katalyse.
 Katalyse 45. 232. 238. 308. 309. 385.
 — Definitionen 11. 133. 184. 187. 189. 166—170. 221. 222. 223. 317. 379.
 — heterogene 76. 81. 88. 94. 150. 170. 214. 227.
 — homogene 76. 222. 223.
 — mikroheterogene 76.
 — negative 15. 19. 21. 25. 28—34. 37. 79. 87—91. 99. 136. 160. 188. bis 191. 207. 208. 219. 220. 221. 248. 259. 262. 278. 288. 284. 287. 288. 298. 300—369. 372. 388. 394. 385. 396. 400. 405. 409. 411. 434. 438. 439. 460. 463. 464. 477. 481. 482. 490—506. 521—531. 536. 537. 552. bis 557. 566.
 — und Elektrolyse 449—452.
 Katalytische Kraft 45. 47. 49. 51. 53. 54. 100. 102. 106. 128. 133. 189. 168. 346. 411.
 Katalypas 458.
 Katechine 308.

- Kationenwirkung 325. 352. 354. 355.
 466. 467. 468. 528.
 Kautschuk, Erhöhung der Widerstands-
 fähigkeit desselben 342.
 Kefirenzym (Laktase) 568. 570.
 Kefirpilzkörner 570
 Keimungsperiode 267—272.
 Keimung von Samen 487.
 Kettenverbindungen 487. 448
 Ketonbildung aus Fettsäuren und deren
 Derivaten 477. 480 481.
 — bei der pyrogenetischen Zersetzung
 sekundärer Alkohole 428
 — mittels Metallchloridkatalyse 381.
 Ketonspaltung des Acetessigesters 204.
 Kieselsäurekatalysen siehe Siliciumkataly-
 sen.
 Kinase 257. 581.
 Kinetik, chemische Gleichungen der-
 selben 176—188
 Kjeldahlprozeß 23. 24. 250. 341. 351. 538
 Knallgasbildung in Kaliumhydroxyd
 durch ultraviolett Licht 416.
 Knallgaskatalyse 64. 71. 77. 78. 84 91.
 92. 93. 99. 128. 130. 135. 144. 149
 150. 158 157 168 169 215. 239. 309.
 310. 311. 317. 324. 334. 336 351. 382
 411. 414. 420. 428. 438. 434. 455. 456.
 Knallgaskette 327.
 Knallgasvermischung durch Druck 486.
 — durch ultraviolett Licht 402.
 Knapsche Zuckerprobe 544.
 Kobaltkatalysen 84. 124. 194. 233. 238.
 327. 412. 428. 441. 461. 472. 478
 474. 523.
 Kobaltoxydulentfärbung durch gestan-
 denen Aether 245
 Kobralenthid 585
 Kobralysin 423. 584. 585. 586.
 Koexistenzprinzip 288. 307. 519. 558.
 Koffeinsodalkalat 245.
 Kohleisenpaar 442
 Kohlehydrolytaufbau und -abbau siehe
 Spaltung von Polysacchariden
 Kohlekatalyse bei der Chlorierung und
 Bromierung des Chlor- bzw. Brom-
 methyls 385.
 — bei der Phosgendarstellung 478
 — bei der Salzsäuredarstellung aus den
 Elementen 478.
 — bei der Schwefligsäureoxydation 478.
 — bei der Sulfurylchloridbildung aus
 schwefliger Säure und Chlor 296.
 — bei der Verbrennung von Alkohol 424.
 — bei elektrolytischen Prozessen 471.
 — bei Reduktionen in Gegenwart von
 Alkohol 478.
 — bei Schlagwetterexplosionen 78
 — der Ammoniumnitratzerersetzung 194.
 195. 196.
 Kohlekatalyse der Ozonbildung 412.
 — der Ozonzerersetzung 410.
 — der Wasserzerersetzung durch Alu-
 minium 440.
 — des Knallgases 77. 78.
 Kohlenoxyd als negativer Katalysator
 309—312. 316 335. 336. 367.
 Kohlenoxydoxydation durch Platinoxyde
 128
 — in Gegenwart von Nickel und Ko-
 balt 84.
 — in Porzellangefäßen 85.
 Kohlenoxydreduktion durch Nickel und
 Kobalt 429.
 Kohlenoxydspaltung 479. 566.
 Kohlensaures Methylamin, Reaktion des-
 selben mit Chlorkalium 435.
 Kohlensäureabspaltung aus Monokarbon-
 säuren durch Nickel 481.
 Kohlensäurebelastung 528.
 Kohlensäureentwicklung von Hefe unter
 dem Einfluß des Solenoids 453
 Kohlensäureproduktion der Hefe, Stei-
 gerung derselben durch Sublimat 528.
 Kohlensäurereduktion in Gegenwart von
 Nickel und Kobalt 429
 — in Gegenwart von platinertem Mag-
 nesium 446
 Kohlensäurezerersetzung durch ultravio-
 lettes Licht und Radiumemanation 416.
 Kohlenstoffperoxyd 271.
 Kohlenwasserstoffveränderung im Licht
 403.
 Kokain 548.
 Kollargol 532.
 Kolloidaler Zustand und katalytische
 Wirkung 325 330 339. 524
 Kolloide, Fällungsverhältnisse derselben
 355. 408.
 Komplement 535.
 Komplexbildung 265. 270. 290. 302. 304.
 319. 320. 328. 329. 353. 367. 375 377.
 460. 508. 553. 554. 558.
 Kompressibilität 377.
 Kondensation bei der Reduktion von
 Acetylenen mit Kupfer 480.
 — von Aceton 562.
 — von Benzylchlorid und Chloroform
 mit Benzol mittels des Aluminium-
 quecksilberpaares 446.
 — von Glukose 570.
 Kondensationen im Licht 404.
 Kondensationswärme 422.
 Kondensationswirkung 77—80. 93. 404.
 Konfiguration und Fermentwirkung 507
 bis 516.
 Koniferenspaltung durch Emulsion 155.
 Konservierungsmittel für Biechweinstein
 368.
 — für Oxalsäure 363

- Konservierungsmittel für Schwefelwasserstoffwasser 360. 368.
 — für Wasserstoffperoxyd 860.
 Konstitution und Katalyse 464—469.
 484—488 490—518. 564.
 Kontaktreaktionen, pyrogenetische, siehe Pyrogenetische Kontaktreaktionen.
 Kontaksubstanz, siehe Katalysatoren.
 Kontaktverfahren der Chlorfabrikation 474—478.
 — der Schwefelsäurefabrikation 22. 28. 80. 84. 88. 181. 182. 288. 341. 357. 368. 378. 431. 432. 478. 474. 564.
 Kontaktwirkung 48. 57. 64. 105. 151. 346. 379. 411. 426—429. 437. 475. 561.
 Konvektion, Beteiligung derselben bei der Lösung von Metallen in Säuren 442.
 Korrosion von Aluminium in Seewasser 489.
 — von Eisen in Seewasser 282. 284. 285. 345. 489. 440. 442.
 Kraftfeld 499. 500. 505.
 Kraftlinien 499. 500.
 Kreisprozeß 222. 228. 451.
 p-Kresol 235.
 Kristallführungen durch ultraviolette Licht, Kathoden- und Radiumstrahlen 401. 416.
 Kristallformänderung unter dem Einfluß von Kolloiden 384.
 Kristallisation (allgemeines) 216. 217. 230. 232.
 — Einfluß des Drucks auf dieselbe 42. 435.
 — Einfluß des Magnetismus auf dieselbe 44.
 — Einfluß von Fremdstoffen auf dieselbe 301. 302. 308. 309.
 Kristallisationsbeschleunigung durch Erschütterung 397.
 Kristallisationsgeschwindigkeit 301. 305 bis 309.
 Kristallisation und autokatalytische Silberoxydzersetzung 215. 216.
 Kritische Lösungstemperatur, Veränderung derselben durch Fremdstoffe und Anwendung 378.
 Krotonsäure 462.
 Kuminlosazon 386.
 Kupfer als Aktivator 521. 522. 526. 588.
 Kupfer als Induktor 227. 228. 229. 252. 279. 280. 283. 285. 290.
 Kupferkalziumacetatzersetzung durch Druck 434.
 Kupferhydrürzersetzung 475.
 Kupferkatalysen 124. 135. 144. 194. 197. 233. 250. 280. 283. 285. 289. 314. 316 bis 323. 327. 328. 334. 336. 340. 342. 362. 384. 396. 423. 428. 441. 443. 446. 452. 456. 461. 465. 466. 471. 474—477. 480. 520. 523. 538. 540. 544. 553. 554.
 Kupferoxydammoniak 227. 228. 229. 252. 279.
 Kupferoxydauausscheidung durch Invertzucker 384.
 Kupferperoxyd 320. 324.
 Kupfersäure 278. 291.
 Kupferaublimatreaktion 349.
 Kupferung gefärbter Stoffe 319.
 Kupfer-Zinkpaar 441. 443. 446.
 Kuppelung mit Diazokörpern 225. 487.
 Labferment 136. 145. 162. 525. 534.
 Labwirkung 136. 145. 162. 334. 525. 536.
 Laccase 152. 246. 268. 535. 540. 549. 550. 552.
 Laktase 259. 260.
 Laktonaufspaltung 209. 492.
 Laktone 160. 209. 210. 211. 398. 492. 498. 494. 509.
 Laktose siehe Milchzucker.
 Lanthan 248. 249. 476.
 Lanthankatalysen 248. 249.
 Lanthanperoxyd 248.
 Lävulose 365. 509. 568. 571.
 Lebensreaktionen 362.
 Leberlipase 529. 536. 539. 578.
 Lebernukleoproteid 551.
 Lecithin als Aktivator 323. 531. 534. 535.
 Legierungen 441. 443. 445. 447.
 Leiter der Elektrizität 487.
 Leitfähigkeit, chemische 172. 173.
 — des Serums 515. 516.
 — elektrische 171. 503. 515. 516.
 — thermische 171. 172.
 — und elektrochemische Tätigkeit 441.
 — und Intensität der Lokaleströme 441. 442.
 — und Viskosität 469.
 Leitfähigkeitsänderungen im Licht 400.
 Leuchtdruck 315.
 Leuchten des Phosphors 313—316.
 Leuchtgasdarstellung aus Kohlenwasserstoffen durch geschmolzenes Blei 425.
 — durch glühende Kohlen 425.
 — durch hocherhitzte metallische oder mineralische Materialien 425.
 Leuchtgasentschwefelung durch glühendes Eisenoxyd oder Erdsulfate 425.
 Leuchtgasreinigung 425.
 Leuchtgaszersetzung durch glühenden Bimsstein 425.
 Leucin 510. 512.
 Leukozyten 257. 532.
 Leukozytose 533.
 Lichtbehandlung 368.
 Lichtechtheit 319.

Lichtelektrische Ermüdung 417.
 Lichtemission von Auerstrümpfen 248 249.
 Lichtempfindlichkeit 848. 884. 888—898. 899. 400. 408. 479. 487. 498.
 — der Wasserstoffperoxydkatalyse an Hg-Oberflächen 486
 — des Wasserstoffperoxyds 898. 899.
 — von Bakterienkulturen 884.
 — von Lösungen 888
 Lichtempfindlichmachen siehe Sensibilisierung.
 Lichtwirkung siehe photochemische Vorgänge.
 — auf das Potential des Hg und die Schwingungsdauer bei der periodischen H_2O_2 -Zersetzung 486.
 — auf die negative Ladung von Platin nach Flammgasbehandlung 417.
 — und elektrochemische Tätigkeit 400. 401.
 — und Leitfähigkeit 400
 Limonen 516.
 Lipasen 146. 168. 828. 832. 518. 517. 539. 584. 589. 548. 556. 565. 572. 573. 574.
 Lokalelemente siehe Lokalströme
 • Lokalströme 483. 441. 442.
 Löslichkeitbeeinflussung 282—286. 291. 295. 326 841—845. 372—376. 435. 442. 466. 467. 468.
 Löslichkeitserhöhung durch Druck 435.
 — durch Lokalströme 441.
 Lösung des Wasserstoffs in Platin und Palladium 66. 68.
 — eines Eisendrahtes (gespannt und ungespannt) in verdünnter Schwefelsäure 876.
 — eines Kupferdrahtes (gespannt und ungespannt) in Chlorammonium 876.
 — von arseniger Säure 878
 — von Blei in Ammoniak 849.
 — von Blei in Salzlösungen 282. 439.
 — von Chlorammonium unter Kontraktion 485.
 — von Chrom in Säuren 284. 460.
 — von Chromchlorid 872.
 — von Eisen in Salzsäure-Glycerin und Salzsäure-Wassergemischen 861.
 — von Eisen und Aluminium bei der Fällung mit Alkalifacetaten in Gegenwart von Chrom 291.
 — von Gold in Cyankaliumlösung 284. 405.
 — von Gold in Salzsäure in Gegenwart von Eisenchlorid und Manganchlorid 284. 298.
 — von isländischem Doppelspat in Säuren 870.
 — von Kalkspat in Salzsäure 870.

Losung von Kupfer in Salpetersäure 240. 241.
 — von Marmor und Magnesium in Säuren 369.
 — von Metallen in Säuren 241. 288 bis 286. 326. 380. 388. 341. 348. 361. 438. 440—442
 — von Natrium in Säuren 442.
 — von Platinschwarz in Säuren 289.
 — von Quecksilber in Säuren 241.
 — von Silber in Säuren 241
 — von Wismut 241.
 — von Zinn in Säuren 241
 — von Zinn in rauchender Salzsäure 284.
 — von Zinnantimonlegierungen in Salpetersäure 284.
 — von Zinn und Kadmium in Salpetersäure 284.
 Lösungen, induzierte 224. 283—286. 291. 807.
 Lösungedruck siehe Lösungstension.
 Lösungepassiv 489.
 Lösungstension, elektrolytische 844. 864. 445. 468.
 Lösungsvermögen des Eiweiß 466.
 Lumineszenz 891. 897. 898.
 Lyane 530. 584. 595.
 Magnesium als Aktivator 280 281.
 — aktiviertes 281.
 Magnesiumkatalysen 288. 283. 327. 342 352. 355. 358. 364. 428. 461. 466. 476.
 Magnesiumorganische Verbindungen, Einfluß des Chloroforms auf deren Bildung 369.
 Magnetische Beeinflussung chemischer Reaktionen 453.
 Maleinsäure 519.
 Malonsäure 469.
 Maltase 509. 517 567. 569.
 Maltose 98. 155. 278. 359 368. 509. 517. 567—570
 Maltosehydrolyse 98. 486.
 Malzauszug, Enzyme desselben 824. 881.
 Mandelsäure 518. 572. 590
 Mandelsäuretrikondensation 496.
 Mangan als Aktivator 549. 550. 552.
 Manganoxyd 270.
 Mangankatalysen 100. 124. 189. 238. 272. 275. 276. 277. 280. 288 298. 300 318. 327. 355 365. 887. 407. 440. 461. 466. 478. 474 476. 522. 528. 538. 549. 550 552. 565.
 Mangansalz als Induktor 267—272. 275.
 Mangansuccinat 549.
 Mannane 529.
 Mannit 186. 300. 801. 817 818. 821. 828. 880. 554.
 Mannoseurelaktose 509.
 Mannose 510. 564

- Mannozyrnase 208.
 Massenwirkung 99. 106. 484.
 Massenwirkungsgezet 88. 99. 154. 155.
 156. 177. 178. 210. 257. 264. 299. 312.
 333. 353. 357. 358. 359. 377. 536. 543.
 550. 580. 567. 568. 570. 573—577.
 Medumeinflüsse 105. 134. 154. 174. 203.
 221. 306. 327. 360. 369—379. 454. 481.
 482. 488. 486. 489.
 Mehlentfärbung durch Ozon 472.
 Mehrfache Bindungen 488.
 Melanine 540. 541. 542.
 Melanotische Tumoren 541. 542.
 Melasse 542.
 Melibiose 509.
 Mellithsäure 491.
 Meningokokken 532.
 Meniskus 361.
 Menthoimversion 554. 563.
 Mesitylen 506.
 Mesitylenkarbonsäure 491.
 Mesitylenstellung 491.
 Mesitylessäure 492.
 Metaamidophenol 549.
 Metadiamin 549.
 Metaphenylendiamin 361.
 Metallaktivierung siehe Metallpaare.
 Metallgärung 241.
 Metallpaare 441—446. 454.
 Metallpassivierung 439. 454.
 Metallsalzkatalysen siehe bei den einzelnen Metallen.
 Metallsalzerzsetzung im Licht 403.
 Metallverbindungen 443.
 Methämoglobin 262.
 Methan als negativer Katalysator 310.
 313.
 Methanbildung aus Kohlenstoff und Wasserstoff 429.
 — durch katalytische Hydrierung von Kohlenoxyd und Kohlensäure mittels Nickel oder Kobalt 429.
 Methoxydiphenylmethan 465.
 Methoxy 495. 497.
 Methylalkoholoxydation durch Eisenchlorid im Licht 405.
 — in Gegenwart von Platin 423.
 Methylalkoholzerlegung durch elektrische Schwingungen 418.
 — pyrogenetische 427.
 2-Methyl-3-Amidochinolin 496.
 Methylamin, kohlensaures 435.
 β-Methylantracen 393.
 2-Methyl-3-Benzoylchinolin 496.
 Methylengruppe 492.
 Methylglykolsäure 469.
 α- und β-Methylglukoside 511. 517.
 Methylherbarkent 493.
 Microderma aceti 255.
 Milchsäure 197—202. 322. 469. 526.
 Milchsäure als Zwischenprodukt der alkoholischen Gärung 198—202.
 Milchsäurebakterienzymase 197.
 Milchsäuregärung 197. 201. 523.
 Milchsäurevermehrung in Gegenwart von Sublimat 528.
 Milchsucker 15. 49. 257. 259. 260. 278. 365. 509. 542. 568.
 Milchzuckerzerzsetzung unter dem Einfluß von Glycerin 486.
 — unter dem Einfluß von Kiseetoff 49.
 — unter dem Einfluß von Laktase 257. 259. 260.
 — unter dem Einfluß von Säuren 15.
 Mineralische Fermente 276.
 Mitfallung von Chrom durch die Aluminium- und Eisenfällung mittels Alkaliacetaten 291.
 — von Eisen durch den Bariumsulfatniederschlag 290.
 — von Eisen durch Schwefel 289.
 — von Eisenoxalat durch die Bildung und Fällung anderer unlöslicher Oxalate 291. 293.
 — von Gallium durch Sulfidniederschläge 290.
 — von Hamochromogen durch den Phosphatniederschlag bei der Hüllerschen Blutprobe 289.
 — von Harnsäure durch Magnesiumphosphat 289.
 — von Harnstoff durch den Phosphorwolframsäureniederschlag 290.
 — von Kobalt durch Kupfer und Blei bei deren Anfällung 290.
 — von Magnesia durch Ammoniak mit Tonerde 294.
 — von Magnesiumoxalat durch die Bildung und Fällung von Calciumoxalat 294.
 — von Mangan durch die Eisenfällung mittels Alkaliacetaten 291.
 — von Manganoxalat durch die Bildung und Fällung von Calciumoxalat 291. 293.
 — von oxalsaurem Kalk durch den Phosphatniederschlag (bei Aluminiumbestimmungen) 289.
 — von oxalsaurem Kalk durch Tonerde 295.
 — von Quecksilber, Blei, Wismut, Kupfer, Kadmium, Arsen, Antimon und Thallium bei der Fällung des Tellurs mittels schwefliger Säure 291.
 — von Zinksulfid durch Schwefelwasserstoff in Gegenwart von Kupfersalzen 289. 293.
 Molekulargewicht des Mediums und Geschwindigkeitsveränderung 482. 483.
 — und Fällungsverzögerung 304.

- Molekulargewicht und katalytische Wirkung 460—464. 486—489.
 — und Kristallisationsgeschwindigkeit 302. 308. 309.
 — und Lichtempfindlichkeit 487.
 — und Löslichkeit 374. 487.
 — und Neutralisatzwirkung 527. 528
 — und Raumerfüllung 490. 506.
 Molekuldeformation 102—105. 194. 518
 Molekuldislokation 419.
 Molekuldissoziation 65—76. 164. 237. 241. 258. 277. 288. 346. 353. 354. 483. 484. 500.
 Molekül- und Atombewegung 85. 362. 369. 370. 371. 397. 420. 422. 483. 499. 500.
 Molybde 126. 294.
 Molybdänkatalysen 135. 144. 151. 182. 186. 187. 233. 318. 329. 364. 447. 456. 461. 517. 520. 539.
 Molybdänsäureveränderung im Licht 408.
 Molybdäntrioxydverfärbung 387.
 Monobutyrin 584.
 Monochloralkohol 488.
 Monochloraminazersetzung 193. 194.
 Monochloressigsäure 296. 481. 503.
 Monoformin 119.
 Monomethylarylhydroxylamine 494
 Monomolekulare Reaktionen 146. 148. 150. 157. 159. 161. 162. 176—179. 185. 186. 208. 264. 287. 366. 406. 489. 502. 571.
 Monooletzersetzung und -bildung 578
 Mooresche Zuckerprobe 544
 Morbus Addison siehe Addisonsche Krankheit.
 Morphin 547. 548.
 Muskeleerregbarkeit 325. 356. 467
 Muskelsaft 545
 Mydratische Wirkung 548.
 Myosin 260.

 Nachfärben der Alkalisalze 401
 Nahrungsfett 574.
 Naphthalin 250. 478. 506. 588.
 Naphthalinoxydation, katalytische 250. 478. 588.
 2,3-Naphtholkarbonsäure 491.
 α -Naphthylamin 494.
 Narcotikakombinationen 547. 548.
 Natriumäthylat als Katalysator 354.
 Natriumamalgam 441.
 Natriumchloratzersetzung 472.
 Natriumdioxyd 285.
 Natriumkatalysen 373. 476.
 Natriumperoxyd 331. 398.
 Natriumaccharat 329.
 Natrium-Salzsäurereaktion bei -80° 420.
 Natriumsulfatheptahydrat 404.
 Natriumtetraoxalat 408.
 Natriumthiosulfat-Jodwasserstoffreaktion 143.
 Natriumthiosulfatoxydation, elektrolytische 450. 451. 452.
 Natriumthiosulfatzersetzung durch Sauer 218. 219
 Natronampfkessel 439.
 Nebenniere 545. 557.
 Negerhautpigment 542.
 Neodym 249
 Nervenerregbarkeit 467.
 Neutralfett 574
 Neutralisation in der Halogenierung 501.
 Neutralisatzwirkung 95. 96. 97. 108 bis 113. 281. 282. 283. 298. 322—326. 330. 331. 352—355. 358. 359. 363. 364. 365. 371. 374—378. 433. 439—444. 461. 466. 467. 468. 472. 477. 481. 482. 522. 525. 527—531. 536. 554. 555.
 Newtonium 496.
 Nichtleiter der Elektrizität 487.
 Nickelkatalyse bei der Alkoholzersetzung 428
 — bei der Ammoniakzersetzung und -bildung 565.
 — bei der Bromsäure-Jodwasserstoffreaktion 461.
 — bei der Darstellung von Wasser- und Generatorgas 479.
 — bei elektrolytischen Prozessen 471
 — bei dem Hochofenprozeß 479.
 — bei der Hypochlorit- und Alkaliperoxydzersetzung 473
 — bei der Kohlensäureabspaltung aus Monokarbonensäuren 481.
 — bei der Lösung von Zink in Säuren 233. 441.
 — bei der Nickelkohlenoxydbildung unter Druck 484
 — bei Oxydationen 233.
 — bei der Peroxydzersetzung 473. 523.
 — bei der Salzsäureoxydation (Prozeß Mond) 477.
 — bei der Sauerstoffübertragung auf schweflige Säure 124.
 — bei Wasserstoffabsparungen 522.
 — bei Wasserstoffübertragungen nach Sabatier-Senderens 36. 68. 69. 70. 479. 480. 522
 Nickelcarbonyl 508.
 Nickelsulfatheptahydrat 404.
 Nikotin 517.
 Nitratbestimmung 441. 446
 Nitrat- und Nitritbildung, katalytische aus Ammoniak 227. 228. 229. 452.
 Nitrierungen 235—241. 352.
 Nitrierungsgeschwindigkeit 240. 352
 Nitrierung von Benzol 366. 367.
 Nitifikation 227.
 Nitrobenzaldehyde 255

Nitrobenzol 240 249. 250. 487.
 Nitrobenzoleratz 249
 Nitrokorperhalogenierung siehe Chlorierung und Bromierung.
 Nitrokorperreduktion 148. 284. 440. 445. 446. 449. 470. 471 472. 480. 487. 495. 497. 527.
 Nitrokorper-Zinnchloridreaktion 148. 487.
 Nitroprussidnatrium 408.
 Nitroresorcinodimethyläther 495
 Nitrosulfonsäure 122.
 Nitrosokohlenwasserstoffe 494.
 Nitrosophenol 240.
 Nitrosylschwefelsäure 121.
 Nitrotoluol 487.
 Nitrozellulose 855.
 Nitritbestimmung 441. 446.
 Nullpunkt, absoluter 420.
 Nylandersche Zuckerprobe 544.

• Oberflächeneinflüsse bei der Lösung des Zinks im Säuren 288.
 Oberflächenspannung und Katalyse 180. 340. 369—372 376. 454 459.
 Oberflächenveränderung kolloidaler Katalysatoren durch Wasserstoff- und Hydroxylionen 325 330 339. 524.
 Oberflächenwirkung 381. 382. 455.
 Oelsäure 256. 574.
 Oenanthyliden 480.
 Oenoxydase 256.
 Okklusionserscheinungen 293.
 Okklusionsfähigkeit 455.
 Okklusion von Sauerstoff 451.
 — von Wasserstoff durch Platin 65 446. 447.
 — von Wasserstoff durch verschiedene Kontaktsubstanzen 98.
 Olease 256
 Olefine siehe Äthylenkohlenwasserstoffe
 Olein 578.
 Ophorin 546.
 Optische Aktivität 509. 510 518 516. 517.
 Ordnungszahl einer chemischen Reaktion 179. 180 396.
 Organextrakte 254. 528. 545
 Organische Säuren, Veränderung derselben im Licht 404.
 Orientierung im Benzolkern 497—500. 505
 Ornithin 510.
 Orthonitrobenzaldehydoxydation im Licht 405.
 o Nitrobenzaldehyd-Zinnchloridreaktion 148.
 Orthomitokörperveränderung 404. 405
 Orthonitrophenol 404.
 Orthooxymandelsäure 496
 Orthophenylalkylsäure 491
 Orthostellung 490—494 497. 498.

Orthosubstituenten 492—500.
 Orthoverbindungen 491—499.
 Oszillierende Kugeln 500
 Osmiumkatalyse des Wasserstoffperoxyds 186. 455.
 Osmosegrad 555
 Osmotische Druckwirkung 528. 555.
 Oxaleessigesterreduktion 441 445.
 Oxaleessigsäurephenylhydrazon 358.
 Oxalsäure 218. 267. 331. 355. 406. 407 408. 415. 441. 445.
 — als Induktor 267.
 Oxalsäurebildung aus Zucker 530.
 Oxalsäure-Ferrisalzreaktion 354. 355.
 Oxalsäure-Goldchloridreaktion 358.
 Oxalsäurepermanganatreaktion 218.
 Oxalsäurezusatzung 358. 406 407. 408. 415.
 Oxime 354. 518.
 Oxoniumbase 115. 116.
 o Oxyacetophenon 292.
 γ-Oxybuttersäure 209. 210. 494.
 Oxycellulose 261.
 Oxydase 152. 197 246. 252—268. 548. 549—552
 α- und β-Oxydase 256.
 Oxydation, elektrolytische 449—452.
 Oxydationen, induzierte 224. 227—231. 233. 239. 242—247. 250. 265. 277 bis 280. 307. 339.
 Oxydation mittels Silber im Organismus 458.
 Oxydationsbeeinflussung durch Toxine 330
 Oxydationsenergie des Organismus 259. 546.
 Oxydationsfermente siehe Oxydase.
 Oxydations-Reduktionsprozesse, Beeinflussung derselben durch Quecksilber 533
 Oxydation von Acetaldehyd 75. 433.
 — von apfelsauren Salzen im Organismus 250. 251.
 — von Alkohol durch Chinon im Licht 404.
 — von Allylalkohol (pyrogenetische) 429.
 — von Aluminium im Gegenwart von Quecksilber 231. 282.
 — von Ameisensäure durch Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Jod 533.
 — von Ammoniak 215 227. 228. 229. 244. 279. 452. 526. 527.
 — von Anilin 466.
 — von Antimon 318.
 — von Arsen 313. 438.
 — von arseniger Säure durch die Cero-salzoxydation 246. 247.
 — von arseniger Säure durch die Eisen-oxyduloxydation 246
 — von arseniger Säure im Organismus 250

- Oxydation von arseniger Säure mittels Platinschwarz 239.
- von Arsenit durch die Natriumsulfid-oxydation 245 278 280.
 - von Benzaldehyd 284. 410.
 - von Benzidin in Gegenwart von Jod 533.
 - von Benzol im leukämischen Organismus 259
 - von Benzol und Toluol durch Manganosalz 276.
 - von Blei 813.
 - von Cellulose zu Oxycellulose 281
 - von Chromoxyd 240
 - von Eisen 313. 857 487.
 - von Eisen in Gegenwart von Chromchlorid 357
 - von Eisen in Gegenwart von Schwefel 437.
 - elektrolitische, von Natriumthiosulfat 338.
 - von Ferroionen zu Ferrionen 357. 358 451
 - von Ferrosulfat-Jodkaliumgemischen durch Chromsäure 207.
 - von Gallussäure durch Manganosalz 276.
 - von Glukose durch die Cerosalzoxydation 247 248
 - von Glukose durch Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Ferrosulfat 192. 193.
 - von Guajakol 552.
 - von Guajakaktinktur in Gegenwart von Quecksilbersalzen 546
 - von Homogentiansäure 422.
 - von Hydrazobenzol 235.
 - von Hydrazotriazol 285.
 - von Hydrochinon durch Manganosalz 276.
 - von Hydrochinon, Pyrogallol, Gallussäure und Tannin durch Laccase 549.
 - von Indigo durch Benzaldehyd 550.
 - von Indigweiß 285
 - von Jodwasserstoff durch Oxydationsmittel 355.
 - von Jodwasserstoff durch Sauerstoff 362. 395. 396 400. 406.
 - von Jodwasserstoff durch Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Katalysatoren 135.
 - von Kalium 313.
 - von Kobaltcyanür 235.
 - von Kohle 813.
 - von Kohlenoxyd 84. 85. 128. 220. 284. 285. 259. 277
 - von Kohlenoxyd durch Kalumpermanganat 284. 277.
 - von Kohlenoxyd in Gegenwart von Nickel, Kobalt und Porzellan 84. 85.
- Oxydation von Kohlenoxyd in trockener Luft 285.
- von Kupfer 313.
 - von Kupfer durch Ammonpersulfat 273.
 - von Kupfersulfat durch die Schwefligsäureoxydation 230.
 - von Magnesium in Gegenwart von Platinchlorid 281.
 - von Magnesium in Gegenwart von Quecksilber 281.
 - von Magnesium in Gegenwart von Salzen 281
 - von Manganoxysulfat durch die Natriumsulfidoxydation 245. 280.
 - von Methan 215.
 - von Methylalkohol 215.
 - von Methylenblau in Gegenwart von Organextrakten und Drüsensekreten 526
 - von Naphthalin durch konzentrierte Schwefelsäure 533.
 - von Natrium in trockener Luft 285.
 - von Natriumsulfid 104. 105. 186 234. 245. 317. 318. 540.
 - von Natriumsulfid in Gegenwart organischer Verbindungen 317 318.
 - von Nickeloxyd durch die Natriumsulfidoxydation 245.
 - von o-, m- und p-Nitrobenzaldehyd durch Aldehydasen 255
 - von organischen Säuren durch Eisensalze im Licht 406.
 - von organischer Substanz durch konzentrierte Schwefelsäure 533.
 - von organischen Substanzen (bei toxiologischen Untersuchungen) durch Manganosalz 276.
 - von Oxalsäure durch Chromsäure 276
 - von Oxalsäure durch Jod 275.
 - von Oxalsäure durch Kalumpermanganat siehe Permanganat-Oxalsäurereaktion.
 - von Oxalsäure durch Salpetersäure in Gegenwart von Manganosalz 276.
 - von Oxalsäure in Gegenwart von Katalysatoren 189. 195.
 - von Oxalsäurelösungen mittels Katalysatoren 248. 268.
 - von Oxanthranol 235.
 - von Phosphor 75. 309. 313—316. 346. 357. 363. 433.
 - von Phosphor im Organismus 259
 - von phosphoriger Säure durch Kalumpersulfat in Gegenwart von Jodionen 188
 - von Phosphorsulfür 315.
 - von Phosphortrioxyd 315.
 - von Phosphorwasserstoff 356.
 - von pflanzensäuren Alkalien im Organismus 250.

- Oxydation von Propylglykol durch Fermente 255.
- von Quecksilber in Gegenwart von Magnesium 280 281
 - von Rubidium in trockener Luft 235.
 - von Salicylaldehyd 148. 162. 168.
 - von Salzsäure durch bestrahlten Sauerstoff 418.
 - von Salzsäure nach dem Deaconprozeß 474—477.
 - von Schwefel 75. 818. 438.
 - von Schwefelisen 818.
 - von schwefliger Säure durch Schweimetalverbindungen 124. 226. 277. 279. 280.
 - von schwefliger Säure durch ultraviolettes Licht 402.
 - von schwefliger Säure nach dem Bleikammerverfahren siehe Bleikammerprozeß.
 - von schwefliger Säure nach dem Kontaktverfahren 22. 28 80. 84. 378. 564.
 - von schwefliger Säure durch Chromsäure oder Kaliumpermanganat 277.
 - schwefliger Säure durch Kupfersulfat 280
 - von schwefliger Säure durch Manganoisal 280.
 - von schwefliger Säure und Sulfid 278. 279. 280. 478. 474. 558
 - von SO_2 zu SO_3 in Gegenwart von Kupferionen 819.
 - von S_2O_2 zu S_2O_3 in Gegenwart von Kupferionen 819.
 - von Stannochlorid durch Chromsäure 277.
 - von Stannochlorid durch Kaliumpermanganat 276 277.
 - von Sulfid in Gegenwart von Kupferchlorid 819.
 - von telluriger Säure durch Ammonpersulfat 278.
 - von Traubenzucker durch Organextrakte und Fermente 254. 256.
 - von Triäthylphosphin 284.
 - von Wasserstoff durch Kaliumpermanganat 234. 277.
 - von Wasserstoff in Gegenwart von Katalysatoren siehe Knallgaskatalyse.
 - von Wasserstoff durch Schwefelsäure 364. 402. 455. 553. 554.
 - von Wasserstoff in trockener Luft 235.
 - von Wasserstoff und Kohlenoxyd (pyrogenetische Kontaktreaktionen) 426
 - von weinsäuren Salzen im Organismus 250. 251.
 - von Zinnchlorür 318.
- Oxydation von citronensäuren Salzen im Organismus 250 251.
- von Zucker 278. 327. 351. 384. 530. 544 565.
 - von Zucker durch Manganoisal 276.
 - von Zucker mittels alkalischer Kupferlösung 351. 384 544.
 - von Zuckerlösungen mittels Platin 327. 565
 - und Fluoreszenz 897.
- Oxydationswirkungen der roten Strahlen 400.
- des Eisenchlorids im Licht 405.
 - des unreinen Aethers 245. 412.
- γ -Oxyfettsäuren 209. 210. 211. 493. 494.
- Oxygensen 256—259.
- n-Oxykapronsäure 494.
- Oxymethylbenzoesäure 211. 494.
- γ -Oxyäuren 209. 210. 211. 248. 398. 494.
- zweibasische (Itamalsäuren) 211.
- γ -Oxyvaleriansäure 209. 210. 211. 494.
- Oxyxanthone 498.
- Ozon 71. 72. 93. 814. 815. 317. 344 346. 356. 357. 394. 398. 410—419. 472.
- als Katalysator 814. 815. 317.
- Ozonbildung am Platin 71. 93.
- an Nernststiften 71.
 - bei Autoxydationen 287.
 - bei Verbrennungen 71.
 - durch dunkle elektrische Entladung 356 357
 - im Lichtbogen 71.
 - in der Flamme 344.
 - über Phosphor 346
- Ozonarstellung 472.
- Ozonide 126.
- Ozonisator 419.
- Ozonisierung siehe Ozon.
- Ozon-Stickstoffdioxidveranigung durch dunkle elektrische Entladung 418.
- Ozonstrahlung 398. 417.
- Ozonzersehung 394 398. 410. 417. 472.
- Palladiumwirkung auf Alkohol, Aether, Knallgas, Terpentin usw. 21.**
- auf Benzhydrol 196. 197
 - auf die Dissoziation von Kohlenwasserstoffen 565.
 - auf die Rohrzuckerinversion 326. 327.
 - auf die Spaltung des Wassers durch Hypophosphite 564.
 - auf die Stickstoff- und Harnsäureausscheidung 592.
 - auf die elektrolytischen Reaktionen 471.
 - auf Pneumonie 582.
 - auf schweflige Säure 474.
- Palmitinsäure 566 574.
- Pankreasdiastase 524.

- Pankreasfermente 324. 524. 529. 568 572 578.
 Pankreaslipase 529. 572 578.
 Pankreassaft 260. 364 510 511. 526. 545
 Pankreassekretion 533 545. 557.
 Pankreaszymogen 534.
 Pankreatin 572.
 Papain 509.
 Paraldehydbildung 568.
 Paraldehydserfall in Gegenwart von Säuren 141. 156.
 Paralytoren 389. 477. 520. 524. 586. 555 556.
 Paralytisierende Wirkung siehe Paralytoren.
 Paraphenylendiaminnitrat 392
 Paraphenylendiaminprobe 258.
 Parthenogenese von Eiern des Strongylocentrotus lividus durch Radiumstrahlen 287.
 Passivierung d. Metalle 29. 284. 343—345. — von Metallen durch Verwendung als Anode 343.
 Pektase 551.
 Pektin 551
 Penicillium glaucum 509. 518. 567. 572.
 Pentamethylenbromid 495.
 Pentathionsäure 298.
 Pentosen 278.
 Pepsin 36. 152. 162. 164 165. 226. 260. 328. 509. 525. 529. 539
 Pepsinzymogen 538.
 Peptone 555
 Peptonisierung 540.
 Perchloratreduktion 446.
 Perstellung 491.
 Perjodide 245.
 Permanganat, Titeränderung 451.
 Permanganat-Ameisensäurereaktion 275
 Permanganat-Ammonsalzreaktion 275.
 Permanganat-Ferrosalzreaktion 281. 241. 242. 268.
 Permanganat-Formaldehyd 276
 Permanganat-Indigoreaktion 266.
 Permanganat-Kohlenoxydreaktion 277.
 Permanganat-Manganoalzreaktion 272. 278 274.
 Permanganat-Molybdänreaktion 275.
 Permanganat-Oxalsäurereaktion 242. 243. 267—271. 276.
 Permanganat-Salpetrinsäurereaktion 275.
 Permanganat-Salzsäurereaktion 281. 232. 242. 243. 267 268.
 Permanganat-Schwefelsäurereaktion 277.
 Permanganat-Stannochloridreaktion 276. 277.
 Permanganat-Titanreaktion 274.
 Permanganat-Überschwefelsäurereaktion 271.
 Permanganat-Uranoxysalzreaktion 274. 275.
 Permanganat-Wasserstoffreaktion 277.
 Permanganat-Wasserstoffperoxydreaktion 266. 272.
 Permanganat-Weinsäurereaktion 276.
 Permanganat-Wolframsäurereaktion 275
 Peroxydasen 245 257—265 383.
 Peroxydate 87. 125. 126. 128 132. 170. 284. 240. 264. 457. 459.
 Peroxyde 125. 126. 127 132. 238. 230 bis 240 245. 246. 247 251. 254—266 271. 273. 274. 280. 283. 294. 328 bis 340. 345. 351. 360 382. 388. 384. 391 bis 398. 409—413. 472. 478. 521 bis 525. 552 553. 554
 Peroxydserfall 397. 398.
 Perpetuum mobile 561.
 Perskamen 282. 283 333. 517.
 Perschwefelsäure - Wasserstoffperoxydreaktion 333.
 Persulfate 135. 144 272 278. 388. 450. 466.
 Petroläther 507.
 Phenanthrenchinonreaktion im Licht 404.
 Phenole 235. 236. 241. 283. 305. 314. 317. 330.
 Phenoxazingruppe 389.
 Phenylacetylen 480.
 Phenylaminopropionsäure 542
 2-Phenyl-3-Benzoylochinolin 496.
 Phenylchinaldin 388.
 Phenyllessigsäure 461 462
 Phenylglyoxalsäureoxime 519.
 Phenylgruppen(reste) 490. 494. 505.
 Phenylhydrazinacetat 334.
 Phenylhydrazon der Oxalessigsäure 358.
 β-Phenylhydroxylamin 284.
 Phenylkarbamid 466.
 Phenylpropylketon 506
 Phenyltolylketon 507.
 Phenyltolylmethan 507.
 Philogistontheorie 542
 Phloroglucin 441.
 Phloroglucit 441.
 Phosgenbildung 219. 297. 350. 414. 478.
 Phosgenzerfall durch ultraviolettes Licht 402.
 Phosphor als Agens zur Aktivierung von Sauerstoff 412. 447.
 Phosphor als Aktivator 533.
 — als Halogenüberträger 447
 — als Induktor 288. 306.
 — als negativer Katalysator 306. 316 334.
 Phosphorigsäureoxydation im Licht in Gegenwart von Jod 407.
 Phosphorjodur 479.
 Phosphoxydation durch gestandenen Äther 412.

- Phosphoroxydation und Entzündung, Beschleunigung derselben durch Beimengung von Stickstoff zum Sauerstoff und Verdünnung 17 18. 19: durch Harz, Schwefel, Baumwolle usw. 18. 19 38; durch Voroxydation 19.
- Hemmung derselben 19. 259. 306. 309. 312—316. 463.
- Hemmung derselben durch Alkoholdämpfe, Aether, atherische Oele, Chlor, Naphtha, ölbildendes Gas, Schwefelwasserstoff, Terpentinöl, Trockenheit, Wasserdampf 19. 309. 313—316. 346. 357. 368.
- Hemmung derselben im Organismus 259 306.
- Phosphorsäureester 514.
- Phosphorsäurefüllung 397.
- Phosphorsäurekatalysen 474.
- Phosphorsulfür 315.
- Phosphortrioxyd 315.
- Phosphorveränderung im Licht 408.
- Phosphorwasserstoffoxydation 356. 433.
- Phosphorwasserstoffzersehung 91. 420 421
- Photochemische Gleichgewichte 409.
- Katalysen 406. 407
- Reaktionen, Einfluß der Temperatur auf dieselben 418. 420.
- Untersuchungen 25. 26.
- Vorgänge 26. 86 175. 176. 200. 219. 348. 350. 359. 362. 388—418. 436. 453 479.
- Zersetzung und Fluoreszenzähligkeit 400.
- Photochemisches Grundgesetz 387.
- Photochlorierung des Benzols 219 220; und anderer anorganischer und organischer Stoffe 219.
- Photodynamische Wirkung 61. 383—391 394. 395. 409.
- Photographische Entwickler 549
- Photometer 408.
- Photosynthese 408. 551.
- Phototropische Reaktionen 552.
- Reizung von Wurzelspitzen 422.
- Phtalidbildung aus Oxyethylbenzoesäure 211
- Phtalsäureanhydrid 506.
- Phtalsäuren 441. 476.
- Picea excelsa-Erweiß 488
- Pigmente 540 541. 542.
- Pikrinsäure 508. 504 562
- Pilzsaft 253.
- Piperidin 568
- Platinchlorwasserstoffsäure 231. 232
- Platincyanid 340.
- Platingifte siehe Vergiftung des Platins
- Platinjodid 337. 339.
- Platinlösung in rauchender Salzsäure im Licht in Gegenwart von Manganchlorür 298.
- Platinlösung in Säuren durch Legieren mit löslichen Metallen 284. 285. 286.
- Platinmohrherstellung 451
- Platinperoxydat 264.
- Platinwirkung auf Acetylen 428.
- auf Acetylen und Wasserstoff 425
- auf Aethylen und Wasserstoff 425.
- auf aliphatische Amine 223
- auf Ammoniakbildung und -zersehung 215. 228. 229. 565.
- auf Benzoin 196.
- auf Benzol, Ammoniak und Luft 425.
- auf Brom und Wasserstoff 332.
- auf den Hochofenprozeß 479.
- auf den Zerfall der Hypochlorite 33.
- auf die Bläuung des Jodkaliumkleisters 33.
- auf die Bromsäure-Jodwasserstoffreaktion 456. 461.
- auf die Darstellung des Generatorgases 479.
- auf die Darstellung des Wassergases 479
- auf die Dissoziation von Kohlenwasserstoffen 565
- auf die elektrolytische Ammoniakoxydation 452.
- auf die elektrolytische Thiosulfat-oxydation 338.
- auf die Fettsäure- und -synthese 585.
- auf die homologen Alkohole 428.
- auf die Jodwasserstoffzersehung 561. 562. 564.
- auf die Lösung von Eisen in Säuren 345.
- auf die Lösung von Iridium 286.
- auf die Lösung von Magnesium in Säuren 446.
- auf die Lösung von Metallen in Säuren 288. 284.
- auf die Lösung von Zink in Säuren 316. 439. 441.
- auf die Lösung von Zinn und Cadmium in Salpetersäure 284.
- auf die Oxydation der Indigolösung durch Chlorsäure 33.
- auf die Oxydation des Ammoniaks durch Permanganat 33.
- auf die Oxydation des Ammoniaks zu Ammoniumnitrat und -nitrat 528. 527.
- auf die Oxydation des Aethylalkohols zu Essigsäure 21.
- auf die Oxydation des Methylalkohols zu Ameisensäure 21. 215. 423.
- auf die Oxydation des Wasserstoffs durch konzentrierte Schwefelsäure 553.

- Platinwirkung auf die Perschwefelsäure-Wasserstoffperoxydreaktion 388.
 — auf die Reduktion der Salpetersäure zu Ammoniak 22.
 — auf die Rohrzuckerinversion 326. 327.
 — auf die Salzsäureoxydation 475.
 — auf die Stickstoff- und Harnsaureausscheidung 582.
 — auf die Sulfoxidation 320. 321.
 — auf die Verbrennungsprodukte in Automobilen 428.
 — auf die Wasserzersetzung durch Metalle 281. 288.
 — auf die Wasserzersetzung und -bildung 478. 564.
 — auf die Zersetzung des Ammoniumnitrats 41. 192. 195.
 — auf die Zerstörung des Eisens 443.
 — auf elektrolytische Oxydationen 450. 451. 452.
 — auf Hydrazin 204.
 — auf Hydroxylamin 193.
 — auf Jod und Wasserstoff 382. 564.
 — auf Jodkaliumstarke 264.
 — auf Kautschuk 319.
 — auf Kohlenwasserstoffe 423.
 — auf Methan 215.
 — auf Methylalkohol 427.
 — auf Pneumonie 532.
 — auf salpetrischen Harnstoff und organische Substanzen 192. 195.
 — auf verschiedene Gasmischungen (Knallgas, Kohlenoxyd und Sauerstoff, schweflige Säure und Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff) 20—25. 122. 132. 310. 311. 317. 334. 341. 382. 411. 420. 455. 478. 474. 564.
 — auf Wasserstoff 215. 410.
 — auf Wasserstoffperoxyd siehe Wasserstoffperoxyd
 — auf Wasserstoffperoxyd-Ueberschwefelsäuregemische 272.
 — auf Zucker siehe Spaltung.
 — Hemmung derselben durch Ammoniak, Aethylen, Kohlenoxyd, Quecksilber, Salzsäure, Schwefelammonium, Schwefelwasserstoff 28. 29.
 — Mechanismus derselben 76. 101. 102.
 Pneumatisches Feuerzeug 436.
 Pneumokokken 531.
 Polarisation 348. 451.
 Polysaccharide 506.
 Polymerisation von Aceton siehe Diacetonalkohol.
 — von Acetylen 408.
 — von Anthracen 398. 399.
 — von Chloral 408.
 — von α - und β -Glukose 568. 569.
 — von Kohlenoxyd durch elektrische Schwingungen 418.
 Polymerisation von Kohlenwasserstoffen, ungesättigten, durch dunkle elektrische Entladung 418.
 — von Styrolen 408.
 Polymerisationen bei pyrogenetischen Kontaktreaktionen 428.
 — im Licht 393. 399. 404. 408.
 Polymolekulare Reaktionen 146—149. 178—180. 208. 237. 366.
 Polyoxybenzole 244. 255. 359. 549.
 Polypeptide 512. 518.
 Polysaccharide 16. 17. 35. 96. 97. 98. 106. 107. 510. 567—571.
 Polysaccharidspeicherung durch Enzyme siehe Spaltung von Polysacchariden und Glukosiden unter dem Einfluß von Fermenten.
 — durch Säuren siehe Spaltung von Polysacchariden und Glukosiden.
 Polysaccharidsynthesen 567—570.
 Polysulfide 527.
 Porzellankatalysen 456. 476.
 Potential, chemisches und elektrisches 343. 348. 444. 445. 470. 472.
 Potentialdifferenz 340. 444. 445. 459.
 Praseodym 249. 476.
 Prädisponierende Verwandtschaft 49. 114. 115. 204. 211.
 Preßsäfte 198. 545. 569.
 Primäre Alkohole 493. 499. 490.
 Primäroxid 230. 240. 242. 270. 271.
 Primärreaktion 269. 271. 278. 279. 280. 300.
 Primärstrom 243.
 Propargylalkohol 488.
 Propionsäure 393. 463.
 Propionsäurezersetzung 393.
 Propionylperoxyd 237.
 Propionaldehydzersetzung zu Kohlenoxyd und Aethan 418.
 Propylalkohol siehe Primäre Alkohole.
 Propylalkoholreduktion zu Propan durch elektrische Schwingungen 418.
 Propylglykol 255.
 Proteolytische Enzyme 525. 526.
 — Wirkung 526.
 Protoknupferoxyd 542.
 Protoplasma 252. 259. 261. 334. 335.
 Protoplasmaströme 334. 335.
 Protoplasmaspalter 252.
 Pseudoglobulin 355.
 Pseudokatalysatoren 233. 236. 237.
 Pseudokatalyse 132. 231. 232. 233. 237.
 Pseudolösungen 523.
 Ptyalin 226. 260. 364. 524. 529.
 Puddelisen 443.
 Pulsationen, Beeinflussung der Periodenzahl durch die Temperatur 458. 459. 460.
 — Beeinflussung der Periodenzahl durch

Oxydationsmittel, Jodkalium, Rhodankalium und Formaldehyd 460.

Pulsationen von Schildkrötenherzen 458. 459.

— von Vakuolen 458.

Pulsaform, Beeinflussung derselben durch Säuren, Basen, Salze, Kolloide usw. 459.

Pulsierende Katalyse der abwechselnden Passivierung und Aktivierung von Eisenelektroden 348.

— Katalyse der Lösung des Chroms in Säuren 30. 284 459. 460.

— Katalyse der Lösung des Eisens in Säuren in Gegenwart von Silber 30.

— Katalyse des Wasserstoffperoxyds an Quecksilberoberflächen siehe Quecksilberkatalyse.

— Kugeln 500

Pulskurven 459.

Pulperiode, Beeinflussung derselben durch Säuren, Basen, Salze, Kolloide usw. 459 460.

Purpurveränderung im Licht 404. 408.

Pyritkatalysen 473 478.

Pyrogallol 244. 288.

Pyrogenetische Kontaktreaktionen 20. 423—429 454. 480 565.

Pyrophore 447

Pyrotellurylsulfat 364.

Quadrिमolekulare Reaktionen 149.

Quellkraft der Rhodanate 438.

Quecksilber als Aktivator 281. 282. 525. 526. 532. 533. 544. 552.

— aktiviertes 280. 281.

Quecksilberbestimmung 273.

Quecksilberkatalyse (negative) bei der Ammoniakzerersetzung 356.

— bei der Darstellung des Sulfurylchlorids 478

— bei der Dijodacetylenzerersetzung 479.

— bei der Jodionenkatalyse der Äthylenjodäersetzung 329.

— bei der Jodionenkatalyse des Wasserstoffperoxyds 328.

— bei der Knallgaskatalyse (negative Katalyse) 334.

— bei der Naphthalinoxydation 476 477.

— bei der Oxydation des Guajakaktur 548

— bei der Oxydation des Phosphors 314.

— bei der Oxydation von schwefliger Säure (negative Katalyse) 341.

— bei der Oxydation von Wasserstoff durch konzentrierte Schwefelsäure 455. 476. 477. 553 554

— bei der Wasserstoffperoxydkatalyse durch Platin und Hamase 335. 338.

— bei der Wasserzerersetzung 445.

Quecksilberkatalyse bei elektrolytischen Reaktionen 471.

— bei Halogenübertragungen 447.

— bei Kondensationen 446.

— bei Oxydationen 233 445.

— bei Reduktionen 441. 444. 445 446.

— des Wasserstoffperoxyds 125 128. 132. 135 436. 456—459

Quecksilberperoxydat 125. 128. 240 457 459.

Quecksilbertherapie 546 547.

Quecksilbervergiftung 314. 325. 334. 335 338. 341 532.

Radikale 491 492. 500. 502.

Radioaktive Elemente, Zerfall derselben 287.

Radioaktivität 237. 332. 331. 417.

Radioaktivitätskonstante 237.

Radiumstrahlen 237. 331

Radiumstrahlenwirkung auf wachsende Gewebe 237

— auf Silberalze 237.

— auf Jodäthanhydrid 237.

— auf Salpetersäure 237.

Raffinoseaspaltung durch Glycerin 436.

Raumerfüllung und Hinderung chemischer Reaktionen siehe Sternsche Hinderung.

— und Molekulargewicht 490.

Raumerfüllungstheorie siehe Sternsche Hinderung.

Rayons continuaturs 401.

Reaktionsbahn 175 176 182—206. 405. 406. 430. 454. 470. 472.

Reaktionsbegünstigung bestimmter Wasserstoffatome siehe Orientierung.

Reaktionsbeschleunigung durch Erschütterung 397.

— Geschichtliches 11. 12. 46 168—169.

— durch Licht siehe Photochemische Reaktionen.

— durch Temperaturerhöhung 15 41. 189. 205. 418—429. 552.

— durch Vermehrung der Menge der Kontaksubstanz 15. 140—160 163 bis 170. 184. 204 205. 207 210. 211. 407 502. 521. 537

— durch Vermehrung der reagierenden Stoffe 160—163. 170. 171 177—180 184. 210. 373. 385. 559. 560.

— durch Verminderung des chemischen Widerstands 170. 172. 173 175. 370.

Reaktionsfähigkeit und Magnetismus 453.

Reaktionsgeschwindigkeit und Diffusionsgeschwindigkeit 33. 36. 171. 173.

— und elektrolytische Dissoziation 75. 115. 116. 394 449. 432. 433. 502—505. 529.

- Reaktionsgeschwindigkeit und Induktion 266—272.
 — und Konstitution 484—488. 501. 518. 519.
 — und Passivität 345.
 — und Wärmetönung 422.
 — totale 560.
 Reaktionsmechanismus 127. 128. 187. 168. 170. 222. 228. 246. 253. 265. 269. 811. 820. 839. 474. 475. 559.
 Reaktionsstufenregel 222. 230. 271.
 Reaktionswärme 422. 428. 424.
 Reaktivierung von dialysiertem Speichel durch Salze 580.
 Reduktion aromatischer Nitrokörper 440. 445. 446. 470. 471. 472.
 — durch Legierungen von Körpern der Zuckergruppe 441.
 — durch Zinkstaub 444. 495.
 — elektrolytische 449. 470. 471. 472. 497.
 — elektrolytische von Salpetersäure 471.
 — mittels Amalgamen von Blausäure zu Methylamin 282.
 — und Fluoreszenz 897.
 — und Ringaufspaltung durch Platin und Nickel 69. 70.
 — von Acetylenen 480.
 — von Anisaldehyd im Licht 405.
 — von Benzaldehyd im Licht 405.
 — von Diazoverbindungen 282.
 — von Fehling'scher Lösung 365.
 — von Isobutylaldehyd im Licht 405.
 — von Jodsäure durch Ameisensäure 338.
 — von Jodsäure durch Jodwasserstoff 338.
 — von Jodsäure durch schweflige Säure 338.
 — von Ketonen 282.
 — von Laktosen 282.
 — von Metalloxyden durch Zucker 542. 544.
 — von Nitrokörpern 282. 445. 446. 449. 470. 471. 472. 495. 497. 527.
 — von Oxalester zu Aspfelsäure-ester 441.
 — von Phloroglucin zu Phloroglucin 441.
 — von Phthal säuren 441.
 — von Sublimat im Licht 408.
 — von ungesättigten Kernen 282.
 Reduktionen, induzierte 224. 248.
 — in Gegenwart von Kohle 478.
 — in Gegenwart von Nickel 69. 70. 429. 480.
 — in Gegenwart von Platin und Palladium 87—71. 324. 410. 441. 446. 447.
 Reduktionsvermögen von Wasserstoff nach der Diffusion durch Eisen 68. 69.
 Reduktionswirkung durch blaue Strahlen 400.
 Reihenfolge für den Einfluß der Kationen und Anionen auf den Schmelzpunkt der Gelatine 467.
 — für den Einfluß der Kationen und Anionen auf die Esterpaltung durch Säuren 467.
 — für den Einfluß der Kationen und Anionen auf die Dissoziationsvermehrung von Säuren 467.
 — für den Einfluß der Kationen und Anionen auf die innere Reibung der betreffenden Salzlosung 468.
 — für den Einfluß der Kationen und Anionen auf die Löslichkeit 467.
 — für den Einfluß der Kationen und Anionen auf die Muskelelektizität 467.
 — für den Einfluß der Kationen und Anionen auf die Nervenlektizität 467.
 — für den Einfluß der Kationen und Anionen auf die Rohrzuckerinversion durch Säuren 467.
 Reservefett 578.
 Reservekohlehydrate 567. 578.
 Resonanz 81. 388. 389. 396. 399. 454.
 Resorcin 380. 549.
 Resorcin dimethyläther 495.
 Resorption von Fetten 257. 574.
 Respiration 251.
 Reversibilität der Fermentwirkungen 25. 155. 156. 257. 258. 559. 566—575.
 — der katalysierten Reaktionen 25. 99. 114. 181. 155. 156. 210. 218. 257. 258. 264. 299. 387. 449. 472. 536. 559—577.
 Reversible photochemische Vorgänge 386. 390. 418.
 Reversionsenzym 257.
 Revertose 568.
 Rhodan ammonium 387.
 Rhodanal 387.
 Rhodanate 438.
 Rhodiumkatalysen 200. 202. 203. 284.
 Rhodiumwirkung auf die Löslichkeit des legierten Platins 284.
 Röntgenstrahlen 401. 402. 417.
 Rohrzucker siehe Saccharose.
 Rohrzuckerinversion durch Enzyme 186. 145. 161. 162. 168. 380. 402. 430. 481. 503.
 — durch Glyzerin 436.
 — durch Säuren 17. 36. 48. 65. 96. 97. 98. 103. 104. 107—112. 186. 187. 140. 141. 150. 161. 178. 179. 184. 306. 307. 326. 329. 378. 480. 483. 461. 487. 481. 516. 536. 565.
 Rosten des Eisens 296. 344. 345. 366. 439. 440. 442.

Rosten in Seewasser 282. 284. 489. 440.
442.

Russulaceae 540 541.

Saccharin 552.

Saccharomyces Ludwigh 278.

— Marxianus 568.

Saccharose 509. 567 568. 570. 571 siehe
auch Rohrzuckerinversion.

Sachseische Zuckerprobe 544.

Säftezirkulation 538.

Säureanhydride 236 237. 259. 488

Säurekapazität des Serums 515.

Säuren, aliphatische 488.

— aromatische 488.

— einbasische 527.

— primäre 488. 489. 490.

— sekundäre 488.

— tertiäre 488. 490

— zweibasische 527.

Säurespaltung des Acetessigesters 204

Salzinspaltung 36 98. 156. 359. 421.
558. 570. 571.

Salzinsynthese 571

Salizylaldehyd 255 259 496.

Salzylsaureanhydrid 259.

Salpetersäurebestimmung 441. 446.

Salpetersäurebildung durch den elek-
trischen Funken 416

— durch die Verbrennungswärme von
Wasserstoff 286.

Salpetersäure-Jodwasserstoffreaktion 326.
381.

Salpetrigsäurekatalysen 206 282—241.
338. 348. 352. 362. 364. 461

Salzsaure als Aktivator von Zymogenen
538

Salzsäureoxydation durch bestrahlten
Sauerstoff 413.

Salzsäurebindungsvermögen der Albu-
mosen 141.

Samenkeimung in Gegenwart von Schwe-
fel 437.

Sandmeyerische Reaktion 124.

Saponin 585.

Sauerstoffaktivierung 32. 36. 72. 73. 74.
280. 293—299. 243. 245. 246. 251 bis
254. 258. 266 288. 392 412. 413 447.

Sauerstoffaufnahme der Polyphenole 477.
— der trocknenden Öle 470. 538.

— durch Phosphor 312. 313.

Sauerstoffdruckeinfluß auf Oxydationen
433. 434.

— auf Wasserstoffperoxydkatalysen 436.
Sauerstoffkatalysen 444. 451.

— der schwefligen Säure 444.

Sauerstoffübertragung 49. 50. 52. 55.
119—127. 131. 193 227 229. 232. 244.

246—253. 263. 264. 265 266. 345.
382. 391. 453. 460. 543. 550 551.

Schilddrüse 545. 557.

Schmoxydase 268. 551.

Schlangenvenom 422.

Schmelzpunkt der Gelatine 466. 467.

Schutzmittel für Eisen in Seewasser 439.

Schutzwirkung von Laktamringen durch
Alkyle 492.

Schwefel als Aktivator 533.

Schwefelammoniumzersetzung 360.

Schwefelbestimmung nach Carins 436

Schwefeleisenzersetzung durch Säuren
in Gegenwart von Zinkamalgal 438

Schwefelgewinnung aus Schwefelwasser-
stoff 478.

Schwefelkatalysen 437.

Schwefelkohlenstoffzersetzung 397 409.

Schwefeloxydation 433.

Schwefelulberzersetzung durch ultrarote
Strahlen 392.

Schwefelwasserstoff als negativer Kataly-
sator 314. 316. 325. 380. 334—337.

339.

Schwefelwasserstoffbildung 332.

Schwefelwasserstoff-Schwefligsäurereak-
tion 398.

Schwefelwasserstoffzersetzung 360. 368.

Schweflige Säure als Induktor 267 278
280.

Schweflige Säure-Jodsäurereaktion 338
361.

Schweflige Säure-Chlorsäurereaktion 142.

Schwefligsäureoxydation durch Kupfer-
oxydammoniak 279.

— durch ozonisiertes Terpentin 412.

— durch ultraviolettes Licht 402.

— in Gegenwart von Eisenoxydsalz
444.

— siehe auch Bleikammerprozeß und
Kontaktverfahren.

Schwefligsäureperoxyd 247.

Schwefligsäurereduktion 446.

Schwefligsäurezei fall 405.

Schweißsenen 443

Schwermetallreduktion durch Zucker 542

Scopolamin 547. 548

Sebacinsäure 256.

Sedimentationsbeschleunigung durch Er-
schütterung 397.

Sedimentation von amorphem Phosphor
durch Kochsalz 302.

— von kolloidalem Silber und Gold in
Gegenwart von Alkalililikat 333.

Seeigelciler 355.

Sehpurpurverwandlung 337.

Seignettesalz 351.

Seitenketten 340. 435. 489. 495. 498.

Sekretion, innere 556. 557

Sekundäre Alkohole 433. 439.

Sekundärreaktion 278. 280.

Selenkatalysen 455. 553

- Selenwasserstoffbildung 382. 434. 561.
 Selenwasserstoffzerlegung 91. 92. 214.
 Seltsame Erden siehe Erden.
 Selbstentzündung bei der Bereitung der
 Salpetersäure 392.
 Selbstreinigung der Gewässer 278. 339.
 Selbstveresterung 502—504.
 Selbstvergiftung von Reaktionen (nega-
 tive Autokatalyse) 220. 221. 248. 259.
 409.
 Semikarbazid 496.
 Semikarbazonbildung 501.
 Semnase 529.
 Sensibilisatoren 61. 389. 392. 394. 398.
 399. 408. 409. 469.
 Sensibilisierung 388—401. 454. 585. 551.
 Serolipase 578.
 Silberkatalysen 288—286. 318. 340. 423.
 443. 456. 458. 471. 532. 537.
 Silberoxydzerlegung 214. 215.
 Silberoxydzerlegung im Licht 408.
 Silbertherapie 548. 547.
 Silicium Aluminiumreaktion 446.
 Siliciumkatalysen 220. 221. 364. 388.
 443. 473.
 Siliciumwasserstoffoxydation 438.
 Sikkative 588.
 Soda-Baryumsulfatreaktion 434.
 Solarisation 402. 411.
 Solbildner 371.
 Spaltung von Acetessigsäure 204.
 — von Ameisensäure durch Kloaken-
 schlamme 201.
 — von Ameisensäure durch Rhodium-
 oder Iridiumoxyd 200. 201. 202.
 — von Holzigen Substanzen 16.
 — von Kohlenoxyd 566.
 — von Oxalessigsäurehydrazon 190.
 — von Polysacchariden und Glukosiden
 unter dem Einfluß von Fermenten 16.
 17. 86. 106. 107. 132. 184. 151—156.
 161. 162. 168. 359. 510. 511. 514. 529.
 558.
 — von Polysacchariden und Glukosiden
 unter dem Einfluß von Säuren 16. 17.
 86. 96. 97. 98. 107. 132. 326. 569.
 — von Polypeptiden 512. 513.
 — von Racemkörpern 509. 510. 518.
 — von Sauerstoffmolekülen 72—75.
 — von Zucker durch Alkalien 198—205.
 542. 543. 544.
 — von Zucker durch Braunstein und
 Schwefelsäure 200.
 — von Zucker durch den elektrischen
 Strom 199. 200.
 — von Zucker durch Fermente und Platin
 24. 25. 98. 104. 114. 132. 149. 192.
 Spaltungen durch Druck 434.
 — in Gegenwart von Platin und Nickel
 69. 70.
 Spannungsreihe, elektrochemische 444.
 445.
 Spannungstheorie von v. Baeyer 518.
 Spezifität der Katalysatoren und Fer-
 mente 151. 152. 191. 196. 255. 308.
 314. 507—517.
 — von Reaktionen gegenüber bestimm-
 ten Strahlen 399.
 Spermase 256.
 Spermin 330.
 Stabilitätsbeeinflussung von Substanzen
 durch Katalysatoren 524. 525.
 Stärkebildung aus Kleister 570.
 Stärkeendospermen 567.
 Stärkewirkung auf die photochemische
 Oxydation des Jodwasserstoffs 396.
 — auf die Schädigung des Invertins
 durch Temperaturerhöhung 390.
 Starksäurezerlegung durch Diastase 12—16.
 36. 106. 132. 184. 155. 162. 166. 567.
 — durch Rhodanate 438.
 — durch Säuren 18. 16. 182. 359. 365.
 436.
 — durch Spenchele 530. 567.
 — durch Wasser 12. 14.
 Stannosäure als Induktoren 267.
 Staphylokokken 532.
 Staphylokokken 532.
 Status nascens 64. 118. 413. 436. 483. 507.
 Stearinsäure 574.
 Steinkohlendestillation 566.
 α-Stellung 490. 491.
 o-Stellung siehe Ortho.
 Stereochemische Konstitution und Reak-
 tionsgeschwindigkeit 518.
 Stereoisomerie bei den Polypeptiden
 512. 513.
 Sterigmatocystiskatalase 257.
 Sterische Hinderung 490—502. 505—507.
 Stickoxydbildung aus den Elementen
 415. 416.
 — elektrolytische 471.
 Stickoxydieduktion 446.
 Stickstoffanscheidung, Beeinflussung der-
 selben durch kolloidale Edelmetalle
 532.
 Stickstoffbestimmung in Nitraten 24.
 Stickstoffdioxyd-Ozonreaktion 418.
 Stickstoffkatalyse bei der Ozonbildung
 472.
 Stickstoffoxydulreduktion 480.
 Stickstofftetroxyd 240.
 Stille (dunkle) elektrische Entladung
 416. 418. 419.
 Streptococcus pyogenes aureus 546.
 Streptokokken 532.
 Stromerzeuger 442.
 Strontiumkatalysen 461. 466.
 Stufenreaktionen siehe Zwischenreak-
 tionen.

- Styrol 480
 Styrolpolymerisation im Licht 408.
 Sublimat als Aktivator 525. 526. 552
 — als negativer Katalysator 325. 390
 384 395 386. 341.
 Sublimataktivierung 534. 546
 Sublimatkupferreaktion 349.
 Sublimatzersetzung 298
 Submikronen 524.
 Substituenten siehe Substitution.
 Substituierung, Einfluß derselben auf
 die Reaktionsgeschwindigkeit 211 461
 462. 463. 469. 470. 488 497 498.
 Substitution 449. 462 465 469. 470
 488. 490—508
 Sulfanilsäuredihydrat 404.
 Sulfhydratkatalysen 527.
 Sulfinsäurebildung 483
 Sulfytoxydation 104. 105 234. 238 245
 278. 279. 280. 298—301. 317—322.
 328. 333.
 — Beeinflussung derselben durch negative
 Katalysatoren 186. 321 322 336.
 464. 540 553 554.
 Sulfobenzoesäure 489.
 Sulfogruppe 497.
 Sulfonesterzersetzung 380
 Sulfomerung des Phenols 499.
 Sulfonitronsäure 122
 Sulfosäurehydrolyse 380
 Sulfurylchlorid 241 296. 297. 478 479.
 508
 Sulfurylchloridarrstellung 296. 297. 478.
 479
 Sulfurylchlorid-Schwefelchlorürreaktion
 508
 Summationswirkung mehrerer Katalysa-
 toren 520
 Syanthracen 506
 Synthesen durch stille elektrische Ent-
 ladung 418
 — mittels Blausäure im Licht 404

 Takadiastase 568
 Tantalkatalysen 474.
 Taurocholsäure 531.
 Tautomerisierung 108. 104. 105.
 Teilungskoeffizient 94.
 Teiler als Induktor 278. 291.
 Tellurige Säure 278.
 Temperatureinfluß auf chemische Reak-
 tionen siehe Wärmewirkungen und
 Reaktionsbeschleunigung durch Tem-
 peraturerhöhung.
 Temperaturgrenzen für chemische Re-
 aktionen 420.
 Temperaturkoeffizient 85 86. 421.
 Temperaturoptimum 421.
 Terpentinal 253. 254. 261. 318. 315.
 412.
 Tertiäre Alkohole 484. 485. 489.
 Tetanolyse 530. 531. 535. 536. 555
 Tetanustoxin 255. 531. 532.
 Teträthylammoniumhydroxyd 568.
 Teträthylammoniumjodid 482.
 Tetrabromfluorescein 388.
 Tetrabromtetrachlorfluorescein 388.
 Tetrachlorkohlenstoff 297.
 Tetramethylammoniumhydroxyd 522.
 Tetramethyl-p-phenyldiamin 256.
 Thalliumkatalysen 318. 447.
 Thermische Einflüsse der Gefäßwand
 385.
 Thiosulfatoxydation durch Wasserstoff-
 peroxyd 451
 Thiohainstoff 495.
 Thiosulfatoxydationen, elektrolytische
 450. 451.
 Thorium 287.
 — X 287
 Thoriumkatalysen 249. 364. 387 407.
 480. 533
 Thoriumsulfhydratisierung 366
 Thoroxyd 249 480.
 Thymol 363
 Thyreoglobulin 535
 Thyrioprive Kachexie 545.
 Tintenzersetzung im Licht 408.
 Titankatalysen 238.
 Titeränderung von Permanganatlösungen
 451.
 Titrations 241. 242. 243. 246. 268.
 272—275 301. 360
 Toluol 465. 506. 507.
 Toluole, halogenierte 498
 Toluidine 487.
 Tonerdekatalysen siehe Aluminiumkata-
 lysen
 Tonkatalysen 20 425. 427. 478 476
 Totale (gesamte) Reaktionsgeschwindig-
 keit 560. 571
 Toter Raum 360. 361. 362 369 370
 Toxine 208. 255 257. 261. 330. 336
 389 390. 422 531 532 554 555
 Transform 519
 Traubensäures Ammon 509
 Traubenzucker siehe Glykose
 Trehalase 509
 Trehalose 509.
 Treibende Kraft chemischer Reaktionen
 115 137. 138 171. 208. 214. 385
 432 442 454.
 Triacetylglukose 572.
 Triäthylamin 568.
 Triäthylamin-äthyljodidreaktion 482.
 Triäthylamin-Halogenalkylreaktion 482.
 483. 486
 Triäthylbenzol 506.
 Triäthylphosphin 234. 289.
 Triäthylsulfonjodidbildung 482

Triäthylsulfonjodid 415 482
 Trichlorbuttersäure 508.
 Trichloressigsäure 508 504.
 Trihepten 480.
 Trimethylarylhydroxylamin 494
 Trimolekulare Reaktionen 149.
 Trioleat 578
 Tripalmitin 566.
 Tripanosomen 280
 Triphenylfulgid 386
 Triphenylmethansynthese 506
 Trocknende Oele, die Beeinflussung der
 Trocknung durch Schwermetallsalze
 124
 Trocknung der Oele 124. 588 589
 Trommersche Zuckerprobe 544
 Trypsin 86 165 828 525. 529. 584.
 540.
 Trypsinogen 581.
 Trypsinzymogen 598
 Turanase 509
 Turanose 509.
 Tyrosin 512. 540. 541. 542 574. 575
 Tyrosinase 525 540 541 542 552.
 Uebermangansäurezerfall 363. 364.
 Uebersaure Salze siehe Persulfate
 Ueberschwefelsäure 282 283
 — als Katalysator 288
 Uebertragungskatalyse siehe Zwischen-
 reaktionen.
 — innere (zirkuläre Katalyse) 222.
 Ultrarote Strahlen 387. 388 392
 Ultraviolette Strahlen 382 387. 388.
 392. 395 398—402. 408 416—419
 Umlagerung des Acetylchloramids in
 p-Chloracetanilid 212
 — der Allofurfurakrylsäure 407
 — der Allosimonsäure 407.
 — des Cinchonins 190. 191
 — des Diazoamidobenzols in Amido-
 azobenzol durch salzsaures Anilin 144.
 — des Diphenylbutadiens (cis-cis und
 cis-trans) in die trans-trans-Form im
 Licht 404
 — durch Eisenspäne 71.
 — von α -Glukose in β -Glukose 568.
 — von Glukose in alkalischer Lösung 248
 — von Hexosen in Gegenwart von Al-
 kali 514 515.
 — des Hyoscyamins in Atropin durch
 Basen 144
 — von R-Menthon 354. 568.
 — der Maleinsäure in Fumarsäure 61.
 119 298.
 — stabiler Äthylenkörper in das labile
 Stereoisomere durch ultraviolette
 Licht 402.
 — der Synaldoximacetate in Gegenwart
 von alkoholischer Salzsäure 119 554

Umlagerung des Traubenzuckers in Ge-
 genwart von Hydroxylonen 205.
 — ungesättigter organischer Verbin-
 dungen durch Jod im Licht 407
 Umlagerungen in Gegenwart von Me-
 tallen der Platingruppe und Nickel
 69 70. 71
 Umlagerungsgeschwindigkeit 515
 Umwandlung von den beiden Formen
 des flüssigen Schwefels 364. 365 566
 — von α -Ferrit, β -Ferrit- und γ -Ferrit
 365.
 — von Kaliumcyanat in Kaliumkarbonat
 mittels Wasserstoffperoxyd 266.
 — von Kautschuk in Gegenwart von
 Kupfer oder Kupfersalzen 319
 — von Kohlehydraten in Fette 565
 — von Serumalbumin 355
 — von SO_2 in S_2O_2 357
 — von S_2O_2 in S_2O_3 in Gegenwart
 von Kupferion 319.
 Ungesättigte Alkohole 488.
 Unguentum aegyptiacum 542
 Urämie 555.
 Uranbestimmung 274 275.
 Uranin 362 396.
 Urankatalysen 362 387 398. 407 461.
 Urannitrat 362. 396. 407
 Uranoxyd 407
 Uriansubchlorür 275
 Ureide von Hexosen 564.
 Urethan 547. 548
 Valenz siehe Wertigkeit.
 Valerianawurzeloxydase 288. 550.
 Vanadinkatalysen 329. 364. 444. 466
 474.
 Vanillin 268.
 Vaselineol zur Konservierung titrierter
 Permanganatlösungen 369.
 Verbindungsgewicht 292
 Verbindung des Wasserstoffs mit Platin
 und anderen Metallen 68. 67.
 Verbrennung unter Druck 484.
 Vererbung 366.
 Verfärbungen der Haut 402.
 — von Glas, Achaten, Chalcedonen und
 Hyazinthkristallen durch ultraviolette
 Bestrahlung 401.
 — von Glas und Alkalisalzen durch
 Kathoden- und Radiumstrahlen 401.
 Vergarbarkeit siehe Gärung.
 Vergiftung der Ferroionoxydation 451.
 — der Phosphoroxydation 312—316.
 — der Thiosulfatoxydation 451. 452.
 — des Platins und der Hämasäure 21. 28.
 38. 79. 87—91. 289. 310. 311. 312.
 316. 317. 382—340. 357 368. 390. 558.
 — und elektromotorische Kraft von
 Gasketten 452.

- Verseifungsgeschwindigkeit 528.
 Verstärkung der Reaktionsfähigkeit durch Belichtung 411—415.
 — der Wirkung von Röntgenstrahlen durch ultrarote Strahlen 401.
 Verunreinigungen, Einfluß derselben auf die Reaktion des Aluminiums mit Silizium 446.
 — Einfluß derselben auf die Reaktion des Kupfers mit Salpetersäure 445.
 — Einfluß derselben auf die rhythmisch periodische Auflösung des Chroms 460.
 — Einfluß derselben auf die Zersetzung von Schwefelwasserstoffwasser, Metaphenylendiaminlösungen etc. 408.
 Verwandtschaft 100. 101. 104. 114. 115. 133. 134. 138. 310. 311. 313. 346. 437.
 Verwitterung des Heptahydrates des Nickelsulfates und des Sulfamlessäuredihydrates im Licht 404.
 — des Natriumsulfatheptahydrates durch Glaubersalz 404.
 Verzögerung durch Alkali bei der Jodionkatalyse des Wasserstoffperoxyds 525.
 — durch Alkohol bei der Rohrzuckerinversion 431.
 — durch Befreiung des Platins von Sauerstoff bei der Wasserstoffperoxydzersetzung 384.
 — durch Brom bei der Entwicklung und Belichtung von Bromsilberplatten 405.
 — durch Chloroform 369.
 — durch die Chloride von Kalium, Natrium, Ammonium, Magnesium, Strontium, Zink, Nickel, Kobalt und Cadmium bei der Bromsäure-Jodwasserstoffreaktion 461.
 — durch Chlorophyll bei der hydrolytischen Aufspaltung zyklischer Ketone 396.
 — durch Cholate 531.
 — durch Cyanquecksilber bei der Oxydation von Thiosulfat und Ferriionen 451. 452.
 — durch Eisensalz bei der Wolframatkatalyse der Wasserstoffperoxyd-Jodwasserstoffreaktion 552.
 — durch Formaldehyd bei der Diastasewirkung auf Stärke 334.
 — durch Fremdstoffe bei Fällungsreaktionen 302—305. 372.
 — durch Glas 383.
 — durch größere Fluornatriumkonzentrationen auf die Wirkung der Pankreaslipase 529.
 — durch Guajak und Indigolösungen auf die Wasserstoffperoxydkatalyse 330. 331.
 Verzögerung durch Jod bei der Bromsaure-Jodwasserstoffreaktion 430.
 — durch Jod bei der Dianthracenbildung 396.
 — durch Jodkalium bei dem Sulfation bildenden Nebenprozeß der Thiosulfatoxydation 451.
 — durch Ionen 355. 358.
 — durch Kationen bei der Invertin- und Ptyalinwirkung 529.
 — durch Kolloide bei Ausflockungen 372.
 — durch Kupfersulfat bei der Wasserstoffoxydation durch konzentrierte Schwefelsäure 354.
 — durch zu viel Lösungsmittel bei der Triäthylaminjodidbildung 432.
 — durch Mannit 138. 300. 301. 317. 318. 552. 553. 554.
 — durch negative Substituenten bei der Semikarbazonbildung 501.
 — durch Oxydationsmittel bei Oxydationsprozessen 338.
 — durch Oxydationsmittel bei der Hämasewirkung 338.
 — durch organische Stoffe beim Kjeldahlprozeß 341.
 — durch organische Stoffe und Metallsalze auf die Arsenwasserstoffbildung 342.
 — durch Säuren und konzentrierte Alkalilösungen auf die Wasserstoffperoxydkatalyse von anorganischen und organischen Fermenten 523. 524.
 — durch Ozon bei der Entladung von Platin, Kupfer etc. im Licht 417.
 — durch Peroxydaseen bei der alkoholischen Gärung 262. 263. 265.
 — durch Platin und Iridium bei der Rohrzuckerinversion 326. 327.
 — durch α -, σ - oder periständige Gruppen auf chemische Reaktionen siehe sterische Hinderung.
 — durch reaktionseigene Produkte 357 bis 360.
 — durch Salzsäure bei der Sublimatreduktion durch Oxalsäure 408.
 — durch Siliken auf die Eisensalkatalyse der Wasserstoffperoxyd-Jodwasserstoffreaktion 521.
 — durch Soda, Borax, Flußsäure, Fluornatrium, Oxalate und Rhodanate auf die Labkoagulation 536.
 — durch Stärke bei der Zerstörung der Diastase durch Temperaturerhöhung 390.
 — durch Stärke bei der Oxydation des Jodwasserstoffs durch Sauerstoff 396.
 — durch Sublimat auf fermentative Prozesse 528. 552.

- Verzögerung durch die Sulfate von Kalium und Aluminium bei der Lösung von Zink in Schwefelsäure 283.
 — durch schweflige Säure bei der Umwandlung der beiden Formen des flüssigen Schwefels 566.
 — durch Urann, Urannitrat, Kupfersulfat und Eosin beim Kjeldahlprozeß 396.
 — durch Vergrößerung des Molekulargewichts der zu esterifizierenden Säuren bei der Esterbildung 462 463.
 — durch verschiedene Agentien bei Fermentprozessen 586 587. 589. 552.
 — durch verschiedene Agentien bei fermentativen Fettpaltungen 539
 — durch verschiedene Agentien bei der Wasserstoffperoxydzersehung siehe Hemmung
 — durch viskose Substanzen 174. 194 371. 372
 — durch Zusätze bei der Niederschlagbildung in Sublimatlösungen 298
 Verzögerungen bei der Sulfatoxydation siehe Sulfatoxydation
 — durch Säuren 15. 25. 34. 37. 116 278 288. 298 322—324 330. 331 336. 353. 354 358. 359. 365 364 365 368. 400 521. 523. 524. 529 538. 541 553.
 — durch Wasser 346—352. 354 356 357. 448. 504. 505 556.
 Vidalsche Reaktion 515
 Vierwertiger Sauerstoff 115. 129.
 Viskosität und Ionisation 469.
 — und Katalyse 174. 194. 304 360. 370—374. 379. 380 468 469.
 — und Leitfähigkeit 469
 Viskositätsveränderung durch Substitution von Wasserstoff 469.
 — des Wassers durch Druck 377.
 Volumänderungen bei Lösungsvorgängen 375.
 Wärmestoff 435.
 Wärmetönung 155
 Warmwirkungen auf chemische Reaktionen 267. 286. 415—480 458. 552 565.
 Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen 468.
 Wasserabspaltungen 25. 36 81 95 117 118 132. 137 154. 160. 209 210 211.
 Wassergas 479
 Wasserstoff als Katalysator 350 351. 357. 472.
 Wasserstoffionabspaltungsfähigkeit und elektropositiver oder elektronegativer Charakter der Atome im Molekül 501.
 Wasserstoffionenkatalysen siehe Beschleunigung und Verzögerung durch Säuren.
 Wasserstoffkatalyse bei der Ozonbildung 472.
 Wasserstoffoxydation durch Schwefelsäure 402. 476 477. 553 554.
 Wasserstoffperoxydzersehung im allgemeinen 167—171. 215. 325. 339. 346. 360 391. 394. 398. 417. 418 450 555
 — Verminderung derselben bei Krankheiten 555.
 Wasserstoffperoxydbildung, anodische 450
 — bei Autoxydationen 284 287 412 417.
 — in Pergamanatlösungen 451.
 — am Platin 93.
 — in der Wasserstoffperoxydstrahlung 418
 — in der Wasserstofflampe 74 417.
 — bei ultravioletter Beleuchtung 398 417. 418.
 Wasserstoffperoxydformel 128 129
 Wasserstoffperoxydoxydation der Glykose 192 193.
 Wasserstoffperoxydkonservierende Mittel 371
 Wasserstoffperoxydreaktionen mit Indigo, Beschleunigung der Entfärbung durch Eisenvitriol, Silbernitrat, Platinschwarz, rote Blutkörperchen, Sublimat 33.
 — mit Indigo, Beschleunigung derselben durch Molybdänsäure, Wolframsäure, Vanadinsäure, Uransalze 517.
 Wasserstoffperoxyd Jodreaktion 337.
 Wasserstoffperoxyd - Jodwasserstoffreaktion 185. 142. 144. 151. 157 182. 186. 187. 520. 521. 539. 552. 553.
 Wasserstoffperoxydnachweis 329 521.
 Wasserstoffperoxyd - Perschwefelsäurereaktion 338.
 Wasserstoffperoxyd - Thiosulfatoxydation 451.
 Wasserstoffperoxydstrahlung 391 398. 417. 418
 Wasserstoffperoxydzerfall in OH[•] und OH[•] 450.
 Wasserstoffperoxydzersehung durch Alkalien 34. 522
 — durch Alkaloide 84.
 — durch Blatternlymphe 261.
 — durch Bleiesig 33. 123.
 — durch Blutfabrum 34 133.
 — durch Braunstein 123. 135.
 — durch Chlorionen 520.
 — durch Ersticktierung 370 371. 397
 — durch explodierende Substanzen 370 371.

- Wasserstoffperoxydzersetzung durch Fermente 828. 830—836 528. 524. 525 554, siehe auch Katalasen
 — durch Gasblasen 370.
 — durch Gold 84. 185. 150. 828. 324 340 456 523 525.
 — durch Hämase 84. 150.
 — durch Jodionen siehe Jodionenkatalysen.
 — durch Kaliumpersulfat 538.
 — durch Licht 393
 — durch einen Luftstrom 218.
 — durch Metalloxyde 84. 280 324 325. 522. 537.
 — durch Platinmetalle 32. 34 36. 64. 78. 84. 87. 125. 127 131 138 135. 186 150. 233 239. 264. 323. 324. 330. 334. 335. 336. 340. 417. 423 455 456. 523 538
 — durch Quecksilberperoxydat 125 128. 132. 135 436. 456—459.
 — durch Säuren 84
 — durch Sand 397
 — durch Silber 157. 340. 458. 528. 537.
 — durch tierisches Gewebe 84.
 — durch Toxine 261
 Wasserstofftetroxyd 235 450.
 Wasserstofftrioxyd 450.
 Wasserwirkung auf chemische Reaktionen 29. 38. 94. 95. 281 346—357. 380. 403 414. 415 448. 472 504. 505 526. 527 536 556
 — auf Lösungsvorgänge 378.
 Wasserzerersetzung 281. 285. 327 365 445. 446. 478. 564
 — durch Hypophosphite 564
 — unter dem Einfluß von heißem Platin 478.
 Wechselstromfrequenz und Reizausslösung 459.
 Wechselstromwirkung auf die Lösung von Platin 343.
 — auf Zucker 199.
 Wechselwirkung von Reaktionen siehe Induktionen
 Weinsäure 275. 297 317. 509
 Weinsäure-Ferrisalzeaktion 297
 Wertigkeit 238 325. 344. 355. 464 468 487. 499.
 Wertigkeitstheorie von Thomson 499.
 Widerstand der Reaktionsbahn 171—175 369. 371 454.
 Wirksamkeit von Strahlen verschiedener Brechbarkeit 401.
 Wismut als Induktor 285.
 Wismutchloridverfärbung 386.
 Wismutkatalysen 327 471. 544.
 Wolframkatalysen 135 144 151 329 364 480 517 520 539 552.
 Xylol 506.
 Xylidenbromid 495.
 Yttrium 249. 476
 Zellnukleole 261.
 Zellrezeptoren 547.
 Zerfallsreaktionen, induzierte 287. 288
 Zerstörung photographischer Schichten durch rote Strahlen 401.
 Ziegelbrocken als Katalysatoren 476.
 Zinnchlorür-Eisenchloridreaktion 147.
 Zinnchlorür-oxydation 818.
 Zinnchlorür-Nitrokorperreaktion 148.
 Zinkangriff in Salzlösungen 283.
 Zinkkatalysen 20. 124. 268. 285. 327. 358. 364. 427 428 438. 439. 443. 461. 470 471. 481. 538. 563.
 Zinkstaubreduktion 284 444. 495.
 Zinkkatalysen 124. 145 176. 233. 321. 327. 328. 336. 465. 471. 478. 558 554.
 Zirkulare Katalyse 222
 Zitronenöl 412.
 Zuckerprobe 384. 544.
 Zuckerzerersetzung durch Alkalien 146 542. 543. 544.
 — durch alkalische Kupferlösung 351. 365. 384 544
 — durch Enzyme 256 258 545.
 — durch Schwermetallsalze 542
 — durch Uranverbindungen 393.
 Zweiten Hauptsatz 561.
 Zwischenreaktionskatalysen 87. 88. 51. 52. 77. 117—130. 149 182—191 219. 221—224. 227. 228 231. 232 236 240. 242 246—254 264—270 296. 297 307. 311. 320 353. 359 365. 366. 392 406 414 419. 423 429. 430. 448 451. 457. 466. 474 475. 478 479 484. 502. 508 506 bis 509. 516. 521
 Zymase 197 198. 202. 203. 252. 262. 386. 387 561.
 Zymon 265.
 Zymoexzitoren 257. 543. 552.
 Zymogene 531 532.

Autorenregister.

- Abbot** 373.
Abderhalden, E. 509. 510. 512. 514. 517.
 582. 569. 575.
 — u. Deetjen 511.
 — u. Gigon 511. 574.
 — u. Guggenheim 511. 540. 574.
 — u. Koelker 511.
 — u. Lester 511.
 — u. Lussana 511.
 — u. Manwaring 511.
 — u. Michaels 511.
 — u. Oppler 511.
 — u. Ralhet 511.
 — u. Rona 511.
 — u. Schittenhelm 511.
 — u. Yukata, Teruchi 511.
 — siehe Fischer, E.
Abegg 360. 560.
 — u. Immerwahr 405.
 — u. Riesenfeld 378.
Abel u. Davis 542.
 — E. 451. 517. 521. 577.
Abeles 252.
Abelous, E. 255.
 — u. Biarnès 127. 257. 260
 — u. Aloy 255.
Aberson 202. 559.
Abney 219. 400. 419.
 — siehe Vogel.
Acree 115.
 — u. Hinkins 572.
 — u. Johnson 115. 517
 —, —, Brunel, Schaidinger u. Nirdlinger
 115.
 — u. Nirdlinger 115
Addison 545.
Adler 542.
Ahlqvist siehe Ekercrantz.
Ahrens 125. 198.
 — u. Herz 47. 56. 65. 211. 375. 432. 500.
Aikin 438.
Albu u. Neuberg 528
Alexejew 381. 443.
Allan 398.
Allemann 441.
Allihn 359. 365. 436.
Aloy siehe Abelous.
Altmayer siehe Mayer, M.
Amagat 377.
Amato 420.
Amberger siehe Paal.
Ampère 35.
Anell 67.
Angeli u. Boeris 352.
d'Ans 431
Antropoff, v. 125. 457
 — siehe Bredig.
Antusch 374
 — u. Holleman 374.
Appleyard u. Walker 334.
d'Arcet 28.
d'Arcy 398.
Arendt u. Knop 369.
Armstrong 239. 351. 408. 449. 568. 569.
 570.
 — u. Caldwell 98. 517.
 — siehe Fischer, E.
Arndt 111. 352. 440. 477. 479.
 — siehe Knorre, v.
Arnheim u. Rosenbaum 545.
Armm, v. 11. 437. 438. 443.
Arnold 289.
Arpad siehe Dalmady, v.
Arrhenius 97. 108. 104. 109. 110. 141.
 150. 158. 205. 382. 373. 376. 400. 421.
 431. 437. 468. 496. 528. 530.
d'Arsonval 453.
Artmann siehe Skrabal.
Arthus 254.
Artus 28.
Aschoff 456.
Ascoli u. Izar 532. 533.
Asher siehe Spiro
Ashenasy u. Freyer 332
 — u. Meyer, Viktor 413.
 — siehe Meyer, Viktor.
Aso 256.
 — u. Pozzi-Escot 256.
Atkinson siehe Perman.
Abel, van 416.

Aubel, van siehe Spring.
 Auerbach siehe Paul.
 Aufrecht siehe Großmann, H.
 Anmann 432.
 Austan 35.
 — L. siehe Holborn, L.
 — R. M. siehe Kahlenberg, L.
 Auwers 492.
 Babo siehe Fresenius, R.
 Bach 126. 127. 128. 165. 235. 236. 240.
 245. 256. 258. 262. 265. 456. 457. 533.
 540. 541. 550. 564.
 — u. Chodat 255. 256. 257. 258. 260.
 264.
 — u. Tscherniak 550.
 — siehe Chodat.
 Bache 18.
 Bachmann 14.
 Backelandt 413.
 Baeyer, v. 115. 205. 441. 518.
 — u. Villiger 239. 456.
 Bahr, v. 78.
 Baker 348. 448.
 Balard 288.
 Balcom 516. 517.
 — siehe Bredig.
 Ball 238. 438. 441.
 Ballo 281. 446.
 Balschn siehe Friedal.
 Bamberger, E. 284.
 — u. Rieng 494.
 Bancroft 280. 389. 400. 402. 419.
 Banthien siehe Schenck.
 Barbieri u. Volpino 477.
 Barendrecht 62. 63. 568.
 Barnard, Miß 116.
 Barnes 469.
 — u. Shearer 239.
 Barreswil 235. 456.
 Barth 161. 571.
 Basedow 545.
 Basset siehe Fleck.
 Bastiani 422.
 Bathrik 373.
 Battelh u. Stern, Lina 262. 457.
 Baudrimont 17.
 Baumann 71. 74. 237. 337. 456. 542.
 — u. Wolkow 542.
 Baumé 542.
 Baumgarten 515.
 Baur 113. 239. 246. 248. 249. 306. 375.
 386. 424.
 — u. Glaszner 479.
 Baxter u. Frevert 242. 268.
 — u. Zanetti 242. 267.
 Bay siehe Vignon.
 Bayer 528.
 Bayley 128. 130. 456.
 Bayliss 517. 567.

Bayliss u. Starling 583.
 Bearn siehe Cramer.
 Béchamp 17. 260. 262.
 — u. Duclaux 199.
 — u. Dujardin 253.
 — M. A. 199.
 — M. J. 199.
 Bechhold 304. 372. 468.
 Becker siehe Coehn.
 Beckheiser siehe Mc. Kee.
 Beckmann 110.
 Beckurts u. Otto 506.
 — u. Tychsen 314.
 Becquerel 287. 370. 400. 401. 416. 456.
 Behrend 373.
 —, Schmitz u. Tryller 241.
 Behrendt siehe Braun.
 Beilby 388.
 Beilstein 487.
 — C. 506.
 Beketoff 292. 351.
 Bell 448.
 Bellam de Monza 18.
 Bellamy 423.
 — siehe Lechartier.
 Bellars siehe Morrell.
 Bellati u. Lussana 63. 69.
 Belohoubek 274.
 Bemmelen, van 18. 19.
 Bendix u. Bickel 248. 542. 543.
 Benrath 405.
 Benson, Clara 207. 357. 358.
 Bérard 253.
 Berdez u. Nencki 541.
 Berg u. Fox 222.
 — u. Gies 529.
 Bergell siehe Fischer, E.
 Bergengrün 261.
 Berger siehe Hüng, M.
 Berl 84.
 — siehe Lunge.
 Berliner 39. 65. 74. 455.
 Bernard, Claude 543. 572.
 Berninzone 573.
 Bernoulli siehe Socin.
 Berridge 437.
 Bert 430.
 — u. Regnard 253.
 Bertel 540.
 Berthelot 17. 66. 71. 117. 123. 153. 169.
 182. 193. 199. 227. 245. 253. 281. 287.
 298. 332. 333. 402. 405. 416. 419. 428.
 426. 427. 434. 446. 456.
 — u. Péan de St. Gilles 81.
 Berthollet 18. 33. 54. 172. 560.
 — (Sohn) 84.
 Bertrand 166. 263. 540. 541. 548. 549.
 550. 551.
 — u. Bourquelot 549.
 — u. Muttermilch 541.

- Bertrand u. Rosenblatt 540.
 — siehe Bourquelot
 Bernbeck 314. 316.
 Berzelius 12. 26. 32. 34. 36. 39. 43. 45.
 47. 49. 51. 52. 53. 54. 100. 102. 118.
 120. 122. 123. 132. 133. 134. 137. 138.
 173. 188. 196. 198. 224. 276. 313. 379.
 411. 573. 579
 Betti 447.
 Bettioni siehe Levi.
 Bevan 414.
 — siehe Croes.
 Beyerinck 252.
 Bial 530.
 Biarnès 255.
 — siehe Abelous.
 Bickel siehe Bendix
 Biernacki 232. 526.
 Bigelow 136. 317. 318. 464.
 — u. Elroy 332. 531.
 Billiter 447
 Bulltzer 397. 463.
 Bultz, A. siehe Traube, W.
 — H. 236. 336. 466.
 — W. 373. 463.
 Bineau 296
 Binnecker 123. 124.
 — siehe Meyer, Lothar.
 Binz 553.
 — C u. Laas 250.
 Biot 436
 — u. Persoz 16
 Brucknbach 129. 136. 261. 265. 361.
 371. 393. 412. 417. 451. 521.
 Birkeland 416.
 Biebee siehe Richards, Th. W.
 Bischof 25. 27. 31. 35. 539.
 Bischoff 490. 492.
 Bistrzycki 490.
 Bizio 406.
 Bjerknes, C. A. 500.
 — V. 63. 500.
 Blanchard 190. 275. 352.
 Blanksma 212.
 Blarez 373.
 Bleibtreu siehe Pfäfer.
 Blendermann 542.
 Blas siehe Orndorff.
 Bloch 238.
 Blondeau 432. 473.
 Blondlot 391.
 Bloxam 453.
 Blücher 453.
 Blumenthal 543.
 — F. 197.
 Blunt 395. 403.
 — siehe Downes.
 Bodenstein 30. 31. 34. 33. 39. 90. 91. 92. 93.
 150. 153. 169. 176. 214. 353. 333. 396.
 406. 420. 421. 561. 562. 571. 572. 574.
 Bodenstein u. Fink 34.
 — u. Lind 353.
 — u. Ohlmer 35. 220. 221.
 — u. Pohl, W. 30. 431.
 — siehe Stock.
 Bodländer 65. 74. 80. 234. 235. 237.
 353. 373. 333. 566.
 — u. Conroy 431.
 — u. Köppen, v. 34. 33. 341. 332. 431.
 Böcker siehe Schmidt, O.
 Böckmann 26. 401.
 Bödker 230.
 Bödtker 373.
 Bohe 74.
 Böhm u. Leyden 361
 Boehringer 471. 472
 Boeris siehe Angeli
 Börnstein u. Herfeld 201.
 Boeseken 507.
 Böttcher 63.
 Böttger 23. 63. 79. 446
 Botthcher 544
 Bogdan 373.
 Bogojawliensky 303.
 — u. Tammann 431. 432
 Boguski 369.
 — u. Kajander 369. 370. 437
 Bohn 237
 Bohr 373.
 Bokorny 151. 252. 537.
 Boldireff 572.
 Bondi u. Jacoby 533
 Bondt siehe Deiman
 Bone u. Wheeler 92. 93. 150. 447. 456.
 — siehe Sudborough.
 Bonnevill 426
 Bonsdorf 563
 Bopp 243
 Bordet 535
 — u. Gay 535.
 Bornträger 316.
 Borodowsky 303.
 Boruttan siehe Bottazzi.
 Borini 253.
 Bose 400. 416
 — siehe Nernst.
 Bothamly 401.
 Bottazzi u. Boruttan 60.
 Bonard u. Loyer 474.
 Bouek siehe Schmerzahl.
 Boudet 25.
 Boudouard 479.
 — siehe Le Chatelier.
 Bouffard 256.
 Bouillon-Lagrange 15.
 — u. Vogel 15.
 Boullay 17. 25.
 — (Sohn) siehe Dumas.
 Bourquelot 243. 263. 273. 509. 540. 549.
 — u. Bertrand 263. 540.

- Bourquelot u. Hérissay 265. 541. 569.
 — u. Marchadier 260. 265.
 — siehe Bertrand.
 Boussingault 288.
 Boutron-Charlard u. Frémy 49. 251. 257.
 Bouvier-Desmotiers 488.
 Boyd 516.
 Braconnot 15.
 Bradshaw siehe Mellor.
 Braehmer siehe Fischer, Franz.
 Bran siehe Haber.
 Brandl u. Pfeiffer 541.
 Brauer 80.
 Braun 889. 435 572.
 — u. Behrendt 572.
 — siehe Meyers.
 Brauner 291. 292.
 — u. Kuza 278 291.
 Bray 149. 182. 191 242 329.
 Breazeale siehe Cameron.
 Bredig 41. 43 75. 76. 83. 86. 87. 94.
 108. 117 125. 126. 128. 129. 131. 182.
 148. 145. 151. 155. 156. 158. 173. 175.
 179. 181. 208. 216. 218. 240 251. 258.
 261. 264. 265. 311. 324. 325 332. 336.
 337 389. 372. 373 374 375. 390. 397.
 432. 435. 455. 456. 457. 458. 459. 468.
 502. 514. 516. 517. 523. 524. 525. 586.
 569. 578 580.
 — u. Antropoff, v 125.
 — u. Balcom 516.
 — u. Brossa 524.
 — u. Brown 43 250 476. 588.
 — u. Epstein 422.
 — u. Fajans 518. 516.
 — u. Fortner 71. 72. 86. 337.
 — u. Fraenkel 186. 142. 350 354. 448.
 504. 517.
 — u. Wilke 429
 — u. Haber 117
 — u. Ikeda 86. 150. 158 332. 372.
 — u. Jakobson 522.
 — u. Kerb 459
 — u. Lichty 406
 — u. Luther 103 217.
 — u. Müller v. Berneck 86. 131. 135.
 150. 158 323. 324 325. 331. 335. 380
 372. 398. 522. 523. 524.
 — u. Pemsel 418. 415.
 — u. Reinders 135. 150. 158. 323. 329.
 336. 372
 — u. Sommer 335.
 — u. Spear 436.
 — u. Stern 118. 143 317.
 — u. Teletow 457.
 — u. Walton 118. 143. 182. 183. 184.
 222. 328
 — u. Weinmayr 125. 135.
 — u. Wilke 436.
 — siehe Will.
- Bresfeld 253.
 Bremer siehe König, J.
 Bremer 457.
 Brand 416.
 Briggs siehe Cross
 Briner 416.
 Bringhenti 444
 Brode 118. 135. 143. 144. 149 151. 157.
 182. 183. 184. 186. 187. 188 189. 222.
 225. 416 431. 517. 520. 521. 522. 540.
 552. 553.
 Brodie 78. 126 237 280. 456. 457.
 Brossa 524.
 — siehe Bredig.
 Brown 152. 161 199. 231. 570.
 — u. Glendinning 161 162.
 — u. Neilson 546.
 — u. Pickering 205.
 — siehe Bredig.
 — siehe Neilson.
 — E. J. 371
 — Lunce siehe Roberts, Charlotte.
 Browne, G. M. siehe Michael, A.
 Bruce siehe Willstätter.
 Brücke 152. 226.
 Brückner siehe Conrad.
 — siehe Hecht
 Bügelmann 384.
 Brühl 129. 454. 490.
 — u. Friedheim 294
 Bruck 412. 581
 Branel 429.
 — siehe Acree.
 Bruner, L. 373. 441. 442. 448. 449 508.
 — u. Duauud 405. 416
 — u. Tolloczko 83. 373 442. 489.
 Brunner, E. 88 84 86. 117. 452.
 — siehe Nernst
 Bussoff 435 486.
 Buchböck 174. 194 360. 368. 371. 380
 438.
 Buchheim 556.
 Buchholz 23.
 Buchner 46. 197. 198. 202. 337. 585
 — u. Hahn 197. 203.
 — u. Meisenheimer 104. 197. 199. 202.
 205.
 — u. Schade 198. 201.
 — u. Rapp 198. 537.
 Buchta siehe Skrabal.
 Budde 361. 369 394.
 Bultemann 452.
 Bürgi 547.
 Buff 446.
 Bugauszky 360. 447. 489.
 Bunge 254
 — siehe Michael.
 Bunsen 99 101 106. 267. 299.
 — u. Roscoe 167 172. 173. 219. 363.
 414. 419.

- Bunte 424.
 Burch, G. J. u. Valey, W. H. 241.
 Burchard, O. 486.
 Burcker 298. 506.
 Burgess 448.
 — u. Chapman 415.
 — siehe Chapman, A. C.
 — siehe Hutchins.
 Burke 392.
 — u. Donnan 490.
 Byk 398. 404.

 Cadet de Gassicourt 13.
 Caffrey siehe Richards, Th. W.
 Cagniard de Latour 46. 374.
 Cailliet 69. 484. 445.
 — u. Colardeau 66.
 — siehe Wartha.
 Cajola u. Cappelini 379. 380.
 Caldecott 405.
 Caldwell 516.
 — siehe Armstrong.
 Calmette 422.
 Calvert 78. 188.
 Calvin siehe Mathewson.
 Cameron u. Breazeale 881.
 — u. Ramsay 287.
 — u. Robinson 387.
 — siehe Orndorff.
 Campbell-Stark 456.
 Camus 572.
 Candolle, de 253. 263.
 Cantoni 422.
 Cappelini siehe Cajola.
 Carbone 541.
 Carius 436.
 Charles 268. 550.
 Carlson 526.
 Carmichel 392.
 Carnell siehe Shaw.
 Carnelly u. Schlerschmann 376.
 Caro 272. 838.
 Carrara 414. 415. 482.
 — u. Rossi 96.
 — u. Zoppellari 422.
 Carson siehe Smith.
 Carughi siehe Padoa.
 Casamayor 438. 441.
 Caspari 438. 470.
 Castoro siehe Schulze, E.
 Cavalier 514.
 Cavendish 416.
 Cayley 386.
 Cazeuville 246. 256.
 Centnerszwer 315.
 Chapelle 295.
 Chapman u. Burgess 220. 356. 414. 415.
 — siehe Burgess.
 — siehe Hutchins.
 Chappuis 314.
 Chappuis siehe Hautefeuille.
 Chaptal 56.
 — u. Schübler 56.
 Chaupy siehe Gautier.
 Chastang 399. 400.
 Chelpin siehe Euler.
 Chenevix 23.
 Cherry siehe Martin.
 Chevalier 17.
 Chevreul 124. 380.
 Chiaravaglio 481.
 Chilesotti 470. 497.
 Chió, Mario 538.
 Chladni 21.
 Chocenski siehe Stoklasa.
 Chodat 256. 540.
 — u. Bach 256. 457.
 — u. Paemanik 533.
 — u. Staub 540.
 — siehe Bach.
 Christoff 374.
 Ciamician 375.
 — u. Silber 396. 404.
 Cinelli 375.
 Claissen 563.
 Clark 151. 331. 465. 529.
 Clarke siehe Kastle.
 Claessen 291.
 Claus u. Keisten 428.
 Clausius 72. 73. 126. 488.
 Clément u. Desormes 51. 52. 117. 119.
 120. 134.
 Cloedt siehe Jannasch.
 Clover u. Houghton 237.
 Coehn 402.
 — u. Becker 402.
 — u. Wassiljewa, Alexandra 404.
 Cohen 92. 97. 140. 164. 180. 380. 381.
 448.
 — u. Miller 498. 558.
 — u. Ormandy 441.
 — u. Sinnige 485. 486.
 — siehe Cross.
 — siehe Hirst.
 — siehe Hoff, van't.
 Cohnheim 141. 226. 545.
 Colardeau siehe Chailletet.
 Cole, Sidney 529.
 Cohn 46. 56.
 Collan 160. 211.
 Collins siehe Richards, Th. W.
 Colson 72. 87.
 Combes 508.
 Connell 26.
 Conzstein, Hoyer u. Waitenberg 539.
 Conrad u. Brückner 490. 502.
 — siehe Hecht.
 Conroy 477. 478.
 — siehe Bodländer.
 Contamine 457.

- Cooke 65 68.
 Cookson siehe Glover.
 Cooper siehe Goldschmidt.
 Coote siehe Hodgkin.
 Coppadoro 98. 289. 306. 307. 472.
 Coppet, de 404.
 Coquillon 465 565.
 Cordier, v. 220. 448.
 Corenwinder 382.
 Corvisart 36.
 — siehe Niépce de St. Victor.
 Cossa 445.
 Cotte 541.
 Cotton 280.
 Cowper 448.
 Cræe 146.
 Crafts 380.
 — siehe Friedel.
 Craig 78.
 Cramer u. Bearn 509.
 Cremer 569.
 Crismer 378.
 Crofts siehe Morrell.
 Croix, de la 151 385.
 Crookes 401. 416.
 Cross u. Bevan 229.
 — — u. Briggs 229.
 — — u. Smith 192.
 — u. Cohen 447.
 Cruikshank 16.
 Cundall siehe Shenstone.
 Cunningham 400.
 Curie, P. u. S. 287.
 — S 287.
 — siehe Curie, P.
 Czapek 252. 257. 262. 422. 565.
 Czerny siehe Stoklasa.
 Czerwek 284.

D
 Dafert 341.
 Dakin 518.
 Dalmady, v., Torday, v. u. Arpad 555.
 Dalton 25.
 Dammer 477.
 Daniel 400.
 Danneel 258.
 Danyisz 287.
 Darzens 69. 429.
 Dastre 537.
 Davidson 417.
 Davis 66.
 — u. Edwards 71.
 — siehe Abel.
 Davy 19. 43. 120. 132. 169. 309. 423. 435.
 — E. 20. 23. 29. 438. 439.
 — H. 20. 21. 22. 26. 29. 39. 309. 401.
 Dawis siehe Kahlenberg.
 Dawson, Medforth 374.
 Deacon 474 475. 476. 478.
 Debray siehe Deville, St. Claire.
 Decker 245 412.
 Deestien siehe Abderhalden.
 Deiman 427.
 — Troostwyk, van, Lauwrenberg u.
 Bondt 20.
 Deiß 274.
 Delépine 565.
 Delezenne 478 581.
 Delhantze 117.
 Delury siehe Lury, de.
 Denigès 361. 408.
 Denning siehe Price.
 Dennstedt u. Rumpf 516.
 Derby 116.
 Desfossez 363.
 Desormes 119.
 — siehe Clément.
 Despretz 34. 377.
 Destrem siehe Schützenberger.
 Detre u. Sella 584.
 Devar 67 78.
 Deville, St. Claire 456.
 — u. Debray 200 285. 456. 564.
 — u. Troost 67. 69.
 Dewar u. Jones 508.
 Dewitz 262. 542.
 Dieffenbach 475.
 Diehl siehe Einhorn.
 Dienert 285. 278.
 Dietrich u. Liebermeister 255.
 Dietz, W. 572 574.
 Dinglei 392.
 Ditte 41. 461.
 Ditz, H. 32 229 245. 412. 478.
 — u. Margosches 190. 476.
 — siehe Holbling.
 Dixon 350. 351. 448.
 — u. Harker 350.
 Dobrochtow 95.
 Dobroserdow 404.
 Dobereiner 13. 14. 15. 17. 19. 21. 22.
 23. 24. 25. 26. 27. 28. 37. 42. 43. 44.
 47. 54 77 78. 79 114 121. 131. 132.
 169 199. 200. 253 309 363. 387 423.
 438. 447. 473. 559 579. 580.
 Dolezalek 441.
 Dombrowsky 418.
 Donald siehe Wills.
 Donath, E. 17. 278. 274. 294. 342. 486.
 449.
 — u. Frenzel 416.
 — u. Jeller 294.
 — u. Schöffel 278. 274.
 — siehe Schöffel.
 Donnan 219.
 — siehe Burke.
 Dony-Hénault 417 418.
 Dorn 372.
 — u. Völlmer 420.
 Dott, 360.

- Dougall siehe Luther.
 Downes 408.
 — u. Blunt 189 195. 398. 587
 Draper 387. 414.
 Dreher siehe Kostanecki, v.
 Dresser 529.
 Dreyer 388.
 Driessen 19
 Druckei 88. 872. 878.
 Drude u. Nernst 376
 Dubourg 182.
 Dubrunfaut 16 17.
 Dubs 537.
 Duclaux 140. 145 154. 158. 161. 162.
 195 198. 199. 200. 201. 203. 403. 409
 418. 419 526. 536. 537. 539. 570.
 — siehe Béchamp
 Duflös 17. 22. 25.
 Duhem 153.
 Dujardin siehe Béchamp.
 Dulk 25.
 Dulong u. Thénard 27. 28. 42. 44. 64. 78
 Dumas 80 61. 456.
 — u. Boullay (Sohn) 25.
 — u. Pelgrot 21
 Dumoussau 385.
 Dumoulin 446.
 Dungen, v. 535.
 Dunstan u. Dymond 412
 —, Jovett u. Goulding 236. 448.
 Dupetit siehe Gayon.
 Durand siehe Brunel.
 Durham 542.
 Dushman 147.
 Dutrembley du May 401.
 Dymond siehe Dunstan.
 Dyson und Haiden 219. 350

 Ebel 457.
 Eberle und Schwann 36
 Ebler 449.
 Eccles siehe Thorpe.
 Eckenstein, Alberda, van siehe Lobry
 de Bruyn.
 Eckstadt 325. 331.
 Eder 219. 303. 337. 338. 393. 394. 399.
 401. 405. 408. 469.
 Edstrom 416.
 Edwards siehe Davis.
 Efreu siehe Klaudy.
 Effront 151. 152. 157. 332. 334. 338.
 530.
 Eggertz 291 303
 Ehrenfeld 41. 271 426. 428.
 Ehrlich 74 340.
 — u. Morgenroth 535.
 — F. 510
 Eimke 18.
 Einhorn u. Diehl 563.
 — u. Gehrenbeck 563.

 Eialer, v. u. Porthelm, v. 355.
 Ekercrantz u. Ahlqvist 495.
 Elbs 470. 471. 494. 497. 498.
 — u. Silbermann 471.
 — u. Schönberr 232.
 — u. Tölle 490 505.
 Ellenberger 152.
 Elroy siehe Bigelow.
 Elster u. Geitel 78. 287. 288. 332.
 Elvove siehe Kastle.
 Emmerling 151. 530. 537. 567. 570. 571
 Endemann 349. 465.
 — u. Paisley 588.
 Engel 272. 373.
 Englar 32. 126. 233 234 236 240. 245.
 246. 249. 251. 254. 447
 — u. Nasse 182.
 — u. Rontala 506.
 — u. Weißberg 122. 126. 233. 254.
 — u. Wild 127. 233. 235. 237.
 — u. Wohler, Lothar 87. 117. 132. 233.
 239. 240
 Englisch 419.
 Enklaar 429.
 Epstein 541.
 — siehe Bredig.
 Ercohm 422
 Erdmann 120 445.
 — H u. Köthner 235
 — O. L. 30.
 Ericson-Aurén 326. 330. 441. 442.
 — u. Palmser 441. 442
 Erlennmeyer 237.
 Ermann 22. 436.
 Ernest, A. siehe Stoklassa
 Ernst 135. 144. 150. 157. 158 338.
 Eschbaum 382.
 Essner 506.
 Esson siehe Harcourt, V.
 Eulenburg u. Samuel 526.
 Euler 96. 98. 107. 108 109. 112. 113.
 116. 127. 262. 263. 264. 374. 375.
 376 468 514. 517 523.
 — u. Chelpin 517.
 Evans 74. 75. 518.
 — u. Petsch 261
 — u. Fry 281,
 — siehe Shenstone
 Eveleigh 425.
 Ewald 566 572 574.
 Ewan 354. 433.
 Eyde siehe Sinding-Larsen.
 Eykmann 572.

 Fabris 235.
 Fairley 123. 456.
 Fajans siehe Bredig.
 Falciola 432. 458. 476. 477.
 Falk u. Waters 439.
 Falta 542.

- Falta u Langstein 542.
 — siehe Neubauer.
 Fanjung 379.
 Faraday 22. 28. 29. 85. 77. 79. 181. 167.
 216. 800. 817. 836 843. 488.
 Farup 449.
 Favre 485.
 — u. Silbermann 428.
 — siehe Hoff, van't.
 Fawcitt 559.
 Fay 893.
 Fechner 25.
 Federlin 188. 222.
 Fehling v. 107. 123.
 Feige siehe Urban, E.
 Feilman 461.
 — siehe Sudborough.
 Feinschmidt 197. 545.
 Fenton 456.
 — u. Jones 190.
 Ferguson 400.
 Fernbach 881. 587.
 — siehe Wolff.
 Fernekas 865.
 Fern u. Pernossi 537
 Fetsch siehe Evans.
 Fichtenholz 859.
 Fichter 587.
 Fick 171. 172. 173.
 Fickenday 372.
 Filipow siehe Ipatiew.
 Filippi 418. 457.
 Finck siehe Rupp.
 Findlay 382.
 — u. Turner 468.
 Fink siehe Bodenstein.
 Finkelstein 848.
 Finkens 268.
 — siehe Rose, H.
 Fischer 21 29. 80. 318. 368.
 — Arthur 172. 450
 — Emil 441. 508. 509. 510. 511 514.
 516. 517.
 — — u. Abderhalden 511. 512.
 — — u. Armstrong 568. 570.
 — — u. Bergell 511
 — — u. Fischer, O 506.
 — — u. Thiesfelder 509.
 — F. 401. 442
 — Franz 416.
 — — u Braashmar 71.
 — u. Ilowicz 416.
 — H W. 249. 491.
 — M. 274. 856.
 — N. W. 488.
 — O. siehe Fischer, E.
 Fittaka 884
 Fitz 200.
 Fiumi 360.
 Fleck und Basset 281.
 Fleckenstein 374
 Fleischer 242.
 Fleischl v Marxow 374.
 Fleißner 78.
 Flemming 323.
 Fleurent 472
 Flürschheim, B. 498.
 Foerster, F. 489.
 — u. Gyr 182. 183.
 — u. Jacobi 429.
 — siehe Müller, E.
 Folkin 69. 588.
 Fokker 537.
 Fohn 289
 — u. Schaffer 289.
 Follemus 268 274.
 Ford 262.
 Fortley 403.
 Fortner siehe Bredig.
 Foa, A. siehe Wöhler, Lothar.
 — B. R. 898.
 Foster 419.
 Fouard 477.
 Fourcroy 13. 20. 29.
 — u Vauquelin 25.
 Fournier 171 172 178.
 Fousserau 218.
 Fowler siehe Kahlenberg.
 Fox 373 374.
 — siehe Berg.
 Fraenkel 186. 142.
 — siehe Bredig.
 — S. 574
 Fiamm 201.
 — siehe Nasse.
 Franchimont 118
 Franck, W. siehe Kauffmann, H.
 Frank 574.
 Franke siehe Küster.
 Frankenheim 280.
 Frankland 342.
 Fraunberger siehe Muthmann.
 Frazer siehe Kastle.
 Fredenhagen 343 344.
 Frémy 250 251.
 — siehe Bouteron-Chailard.
 — siehe Pelouze.
 Frenzel siehe Donath.
 Fresenius, R. 242 276. 411.
 — u. Babo 276.
 Freudenreich, v. 834.
 Freundlich 89. 384 468. 524.
 — u. Loosv 384.
 Frevert siehe Baxter.
 Freyer siehe Askenasy
 — siehe Meyer, Viktor.
 Fricke 868.
 Friedel 507.
 — u. Balsohn 506.
 — u. Crafts 145. 465. 506. 507. 508.

Friedel u. Ladenburg 488.
 Friedenthal 145. 180.
 Friedheim 294. 299.
 — siehe Brühl.
 Friemholt siehe Scholtz.
 Friend 271. 272.
 — siehe Price.
 Fröhlich u. Loewy 548.
 Fry siehe Evans.
 Fuchs 361. 369.
 — J. siehe Knoevenagel.
 Fudakowski 74.
 Fuhner 374.
 Furth, v. 540.
 — u. Jerusalem 541.
 — u. Schneider 540. 541.
 Fuld 148. 182. 165.
 Fulhame, Miß 11. 88. 77. 117.
 Gaffield 401.
 Galeati siehe Padua.
 Garden 21.
 Garrard u. Oppermann 375.
 Garten 887.
 Gartenmeister 369.
 Gattermann 331. 408. 496.
 — siehe Hartmann.
 Gaule 453.
 Gaus 373.
 Gautier 153. 169. 288. 414. 419.
 — u. Charpy 349.
 — u. Hélier 153.
 Gawalowski 360. 403. 408.
 Gay siehe Bordet.
 Gay Lussac 25. 29. 38. 42. 44. 181. 199.
 216. 218. 280. 435.
 Gayon u. Dupetit 191.
 — siehe Lechartier.
 Geerlige, F. 97. 376.
 Geffken 374. 466.
 Gehlen 15. 408.
 Gehrenbeck siehe Einhorn.
 Geiger 22. 25. 485.
 Geigy u. Königs 563.
 Geipert 490.
 Geitel siehe Elster.
 Genersich, v. 71.
 — siehe Liebermann.
 Gennari 380.
 Genthe 588.
 Georgievics, v. u. Springer, L. 195. 271.
 Gerland 363.
 Gérard 572.
 Gernez 127. 181.
 Geromont siehe Goldenberg.
 Gerum 68. 80.
 — siehe Paal.
 Gessard 525. 540. 541. 542.
 Gianuzzi 264.
 Gibson 400.

Gies siehe Berg.
 Giesel 387.
 Gigon siehe Abdeihalden.
 Gilbert 14. 44. 78. 117. 120. 486.
 Gill 425.
 Gillot 98. 537.
 Girard 243.
 Girsbach u. Kessler 366. 367.
 Girtanner 18.
 Gittens siehe Sudborough.
 Gladstone u. Tribe 65. 68. 440. 443. 446.
 — siehe Mariani.
 Glaesner siehe Baur.
 Glaser 67.
 — siehe Manchot.
 Glendinning siehe Brown.
 — siehe Moritz.
 Glineski siehe Pawlow.
 Glover u. Cookson 342.
 Gmelin 27.
 Godlewski u. Polzenius 258.
 Göper siehe Langa.
 Gottling 17. 18. 318.
 Goldberg 418. 420.
 — E. siehe Luther.
 Goldmann 888.
 Goldschmidt 98. 94. 95. 164. 219. 354.
 371. 373. 448. 449. 462. 502. 503. 504.
 505. 517. 527.
 — u. Cooper 516.
 — u. Ingebrechtsen 447. 487. 496.
 — u. Kailan 504.
 — u. Larsen 144. 381. 447. 465. 527.
 — u. Randers 144.
 — u. Sunde 148. 448. 502. 504.
 — u. Udby 502. 508. 504.
 — u. Wachs 98.
 Goldschmidt, G. 496.
 — u. Knöpfer, Krozmar u. Spitzauer
 496.
 Goldstein 67.
 Gomolka siehe Stock.
 Gonnermann 540.
 Gooch u. Peters 242. 267. 269.
 Goppelaaröder 465.
 Gordon 378. 374.
 Gore 404.
 Goigen 456.
 Gortner 401.
 Gorup-Besanez 42.
 Gossio siehe Slavo.
 Gottstein 281.
 Goulding siehe Dunstan.
 Graebe 355.
 Gräfenberg 472.
 Graetz 417. 418.
 Graham 19. 65. 66. 68. 89. 310. 313.
 314. 317.
 — u. Otto 123. 313.
 — siehe Thénard.

- Grandmougin 229.
 Grassi 447.
 Greeley 467.
 Green 558. 587.
 — u. Windisch 589
 Gregory siehe Jannasch.
 Griaud 878.
 Gries siehe Loeb, J
 Griggi 456.
 Grignard 117.
 Grillo 482.
 — siehe Schroeder.
 Grinberg siehe Haber
 Grindel siehe Periot
 Grütner 440.
 Gros 888. 896. 458.
 — siehe Ostwald, Wilhelm.
 Großmann, H. u. Aufrecht 275
 Grotthus 169. 894. 895
 Grove 241
 Gruber 535.
 Größ 256. 257.
 Grütznier 467.
 Grundmann 289.
 Guareschi 447.
 Guérin-Vary 16.
 Guggenheim siehe Abderhalden.
 Guggenheimer, S. 289.
 Guldberg u. Waage 560
 Gumlich 290.
 Gustavson 506. 507.
 Gutmann 448.
 Gutt, J siehe Zelinsky.
 Guttmann, O. siehe Stock, A.
 Gujard 268. 272. 278. 371. 466.
 Gujenot 580.
 Guyton 15.
 Guyton-Morveau 18.
 Gyr 462. 490. 494. 527
 — K siehe Foerster, F.
 Haagen 122.
 Haber, F 81. 130. 237. 238. 261. 311.
 312. 449. 470. 565.
 — u. Bias 238.
 — u. Grinberg 127. 129. 450.
 — u. Oordt, van 447. 565.
 — u. Richauidt, F. 249
 — u. Rosignol 565.
 — u. Ruß 449.
 — siehe Bredig
 Habermann, J. u. Oesterrencher 314.
 Habich 272. 273
 Haßn, de 474
 Hamsch siehe Schroeder.
 Hausermann 482. 474.
 Hagenbach 261.
 Hahn 198. 479.
 — M. siehe Buchner.
 Halberstätter 888. 889.
 Hall siehe Noyes.
 Haller, A. u. Martine, C. 429.
 Hallock 849.
 Hallwachs 417.
 Hamburger, H. J. 121. 528. 532. 544.
 Hamel u. Thénard 456
 Hammann 875.
 Hammarsten 186.
 Hammer 388.
 Hankel 400.
 Hannay 278.
 Hannes u. Jodlbauer 390
 Hanriot 200. 332. 457. 578.
 Hansen siehe Henriques
 Hansteen 567.
 — u. Puriewitsch 567
 Hantzsch 492. 498. 518. 568.
 — u. Miolati 492. 518.
 Harcourt, Vernon 123. 195. 276. 419.
 — u. Esson 148. 182. 270.
 Harden siehe Dyson.
 — siehe McKenzies
 Hardy 331. 872. 468.
 Harker siehe Dixon
 — siehe Wild.
 Harlay 540.
 Harrison 425
 Harry 390.
 Hartley 29. 345. 368. 398. 414
 Hartmann u. Gattermann 440
 Hasenclever 476.
 Haßler 431. 447.
 Haswell 278.
 Hausmann u. Portheim, v. 389.
 Haußer 377
 Hautefeuille 41. 68. 446. 461
 — u. Chappuis 557. 472.
 — siehe Troost
 Heald 67.
 Heathcote 489.
 Hébert 477
 Hecht, Conrad u. Brückner 481. 490.
 — u. Vauquelin 20. 424.
 Heckel siehe Knoevenagel.
 Hedin 509.
 Heffter 282.
 Heidenreich 290.
 Heile 538.
 Hemrod siehe Richards, Th. W.
 Hentz 563.
 Henzlerling 440.
 — u. Fabi 342.
 Hense siehe Paul
 Heißmann 478.
 Héher 158. 169.
 — siehe Gantier
 Hell u. Mühlhäuser 447
 Heller 18. 225. 289.
 Helm 408.
 Helmholz, v. 78. 138. 172.

- Holmboltz, v. u. Richarz 73. 126.
 Hempel 270. 312.
 Hamptinne, de 67. 95. 379. 418. 420.
 453. 463.
 Henderson 476.
 Henkel 438.
 Hennel 25.
 Henri 84. 380. 480. 481. 456. 516. 571.
 — V. 68. 531.
 — u. Lalou 516. 557.
 — u. Mayer, A. 537.
 — u. Stodel 525.
 Henriques u. Hansen 574.
 Henry 19. 27. 79. 160. 161. 162. 163.
 174. 209. 310. 311. 312. 314. 493.
 — V. u. Languier des Bancels 95. 307. 516.
 — V. Ch. 28. 79. 311.
 — W. 309.
 — W. K. 29.
 Henseling siehe Mayer, M.
 Hensen u. Nölke 541.
 Hensgen 474. 476.
 Henze 232. 445.
 Herapath 27. 42. 77.
 Herbst 287.
 Herchbinkel 416.
 Hérsey 529.
 — siehe Bouquetot.
 Haroun 425.
 Hertzka 496.
 Heiz, W. 176. 208. 374. 377. 559.
 — u. Knoch 374.
 — siehe Ahrens.
 Herzfeld siehe Börnstein.
 Hezog, J. siehe Manchot, W.
 — M. 545.
 — R. O. 84. 148. 174. 202.
 Hewlett 534.
 Heycock u. Neville 66. 68.
 Heydweiller 433.
 Heyl u. Meyer, Viktor 463.
 — siehe Meyer, Viktor.
 Heynemann siehe Stock.
 Hiendlmaier siehe Hofmann.
 Hilbert 432.
 Hildebrandt 438.
 Hill, Croft 567. 568. 569. 570.
 Hilpert siehe Sachs.
 Hinkins siehe Acres.
 Hinrichsen 372. 403.
 Hinterskirch u. Naphtali 447.
 Hirn 424.
 Hurst u. Cohen 445.
 Hirtz siehe Meyer, Viktor.
 Hittorf 343. 345.
 Hjelt 96. 211. 492. 493.
 Hochstetter 342.
 Hodgkin u. Coote 239.
 Hodgkinson u. Lowndes 423.
 Hodgson siehe Schmidlin.
 Höber 175. 198. 452. 467. 528. 543. 548.
 Hölbling u. Ditz 432. 474.
 Hönig, M. u. Berger 506.
 Hofer siehe Muthmann.
 Hoff, van't 41. 72. 74. 75. 92. 105. 126.
 130. 155. 157. 169. 178. 180. 277.
 288. 315. 346. 350. 354. 356. 366.
 379. 382. 385. 421. 430. 433. 473.
 481. 559. 560. 581. 564. 568.
 — u. Cohen 157. 179. 366.
 — u. Favre 66.
 — u. Spring 433.
 — siehe Spring.
 Hoffmann 73. 140. 556. 580.
 — u. Langbeck 374.
 Hofmann 472. 473.
 — u. Hiendlmaier 447.
 Hofmeister 152. 164. 466.
 Hohmann siehe Nernst.
 Hortema 66.
 Holborn, L. u. Austin, L. 67.
 Holdermann 447.
 Hollafreund 475.
 Holleman 191. 465. 498.
 — u. Antusch 373.
 — siehe Antusch.
 Holmes siehe Smith.
 Holt 478. 564.
 — u. Sims 443.
 Homigmann 439.
 Hood 268. 358.
 Hooke 163.
 Hoppe-Seyler 32. 71. 74. 87. 126. 198.
 200. 223. 237. 238. 244. 253. 541.
 Horvath 397.
 Houghton siehe Clover.
 Houton de Labillardière 433.
 Houzeau 74.
 Hoyer 539. 572.
 — siehe Connstein.
 Hüfner 45. 99. 101. 102. 108. 105. 106.
 107. 113. 217. 253.
 — siehe Marckwort.
 Hueppe 514.
 Hughes 76. 343. 448.
 — u. Wilson 443.
 Huhn siehe Ipatiew.
 Hulett 374.
 Humboldt, v. 437.
 Hundeshagen 303.
 Hurt siehe Mai.
 Hurter 476.
 Hušek siehe Plizák.
 Hutkins, Burgess u. Chapman 415.
 Ihle 236. 241. 338. 364. 445. 524.
 Ikeda 337.
 — siehe Bredig.
 Ilowici siehe Fischer, Fr.
 Ilosvay de Ilosva 412. 526. 565.

- Imhoff 472.
 Immerwahr siehe Abegg.
 Ingebrechtsen siehe Goldschmidt.
 Inglis, J. 272
 — siehe Taylor
 Ipatow 40. 41. 69. 71. 137 426. 428.
 430.
 — u. Filipow 426
 — u. Huhn 71. 426.
 — Jakovlev u. Rakitin 426.
 — u. Leibins 426
 — u. Leontowitsch 426.
 — u. Schulmann 426
 — u. Szditowewy 71. 426.
 — u. Tikhonaky 426.
 — u. Verchowsky 426.
 Irvine, J. O. 12. 36.
 Irving, J. D. 40. 424. 435.
 Israelsky siehe Zaleski
 Issajew 262 263. 457 551.
 Itallie, van 406.
 Iwe siehe Vogel.
 Iwanow 572.
 Izar siehe Ascoli.

 Jabczynsky 378.
 Jacobi siehe Foerster
 Jacobson 33. 260. 323. 457. 523. 524.
 537 540
 — siehe Bredig
 Jacoby 127 255 533. 543.
 — siehe Bondi
 — siehe Meyer, M
 Jäger 18
 — siehe Scherer
 Jagro siehe Landstein.
 Jahn 373 374. 426. 427. 428.
 Jakoby siehe unter Jacoby
 Jakovlev siehe Ipatiew
 Jakowkin 328.
 Jallon 475.
 Jannasch 298 447
 — u. Cloedt 294
 — u. Gregory 294.
 — u. Richards 290.
 Jaquet 254.
 Jeanmaire 465.
 Jeanprêtre siehe Michael.
 Jehn 232.
 Jelinek siehe Stoklasa.
 Jeller siehe Donath.
 Jellinek 416.
 Jensen 572
 Jerock siehe Ruff.
 Jerusalem siehe Fürth, v.
 Job 245. 447.
 Jodlbauer 388.
 — siehe Hannes.
 — siehe Tappeiner
 Johnson 412.
 John 14. 35 359.
 Johnson siehe Acree.
 Johnston siehe Kastle.
 Jolles, A. 262 289. 295. 555.
 — u. Oppenheim, M. 262. 555.
 Jones 457.
 — u. Murray 377.
 — u. Richardson 190. 352. 580.
 — siehe Dewar.
 — siehe Fenton.
 Jorids 477
 Jorissen 74. 75. 126. 127. 195. 234. 237
 243. 244. 245. 335. 363 407.
 — u. Reicher 166. 189. 195. 226. 248.
 276. 387. 407.
 — u. Ringer 75. 287.
 Joubert 315. 433. 473.
 Joule 445
 Jovett siehe Dunstan.
 Jowitschitsch siehe Losanitsch
 Jüptner, v. 67. 303. 403.
 Jullion 473.
 Jungck 403
 Jungfleisch 315.
 Jungius 117.
 — siehe Lobry de Bruyn.
 Jurisch 475 476.
 Just 236.

 Kahlukoff u. Zaccani 97.
 Kabrzel 330.
 Kastner 423.
 Kahlbaum, W., Schaer u. Thon 31.
 Kahlenberg 146. 442. 529.
 — u. Austun, R. M. 331.
 — Dawis u. Fowler 97.
 — u. True 529.
 Kailan 502. 504
 — siehe Goldschmidt.
 Kajander 369. 370. 440.
 — siehe Boguski
 Kalabonkoff, L. u. Terroune 581. 584.
 Kalanthar 510.
 Kametaka, T. siehe Willstatten
 Kampschulte siehe Manchot.
 Kanitz 324
 Kanolt siehe Morgen
 Kappel 228. 452.
 Karez 24.
 Kastle, J. H. 572.
 — u. Clarke 265.
 — u. Loevenhart 146 153. 163. 258.
 265. 332. 337. 457 514. 517. 525. 533.
 572. 574.
 —, Johnston u. Elvora 589.
 —, Murrill u. Frazer 380.
 Kastner u. Schwengger 37.
 Kauffmann, H. 237 499.
 — u. Franck, W. 495. 499
 Kaufler 449.

- Kaufmann siehe Wislicenus.
 Kay siehe Walker.
 Kayser, E. 199.
 Kar u. Wetzlar 81. 848.
 Kekulé 101. 508.
 Kellae 95.
 — siehe Meyer, Viktor.
 Keller 487.
 Kellner 67. 419.
 Kemp, Groyer 541.
 Kempf 406.
 Kent 282.
 Keppeler 122. 447.
 Kerb siehe Bredig.
 Kerp 865.
 Kersten siehe Claus.
 Kessler 31. 128. 195. 242. 243. 245. 265.
 266. 267. 268. 269. 270. 275. 286.
 291. 297. 338. 406.
 — siehe Girsbach.
 — siehe Rupe.
 Khouri 288. 550.
 Kiliani 198.
 Killing 249. 424.
 Kingzett 128.
 Kippenberger 276.
 Kirchhoff 13. 14. 15. 86. 166.
 Kirkby 71.
 Kirpal 506.
 Kistiakowsky 398. 462. 508. 505.
 Kischensky 574.
 Kjeldahl 28. 24. 43. 250. 322. 341. 351.
 538. 539. 581.
 Klapproth 31.
 Klaudy u. Eßrem 478.
 Klenker-Dooa 481.
 Klimentko 359.
 — u. Pekatorow 359.
 — u. Rudmizky 359.
 Kling 255.
 Klinger 405.
 — u. Staudke 405.
 Klobukow, v. 370.
 Klug 152.
 Knapp 544.
 Knietsch 341. 481. 564.
 Knoblauch 219.
 Knoch siehe Herz.
 Knopfer siehe Goldschmidt, G.
 Knoevenagel 563.
 — u. Fuchs, J. 470.
 — u. Heckel 197. 470.
 — u. Tomaszewski 196. 470.
 Knop siehe Arendt.
 Knopp 874.
 Knorre, v. u. Arndt 68.
 Knüppel 250.
 Kobert 197. 260. 384.
 Koch 256. 325.
 Koechlin 465. 466.
 Koelichen 143. 144. 180. 467. 528. 558.
 562. 568. 577.
 Koelker siehe Fischer, E.
 König, J. 572.
 —, Speckermann u. Bremer 572.
 — siehe Wöhler, Lothar.
 Königs 250.
 — siehe Geigy.
 Königsberger siehe Müller, W. J.
 Köppen, v. siehe Bodländer.
 Köthner siehe Erdmann, H.
 Kohlrausch 180.
 Kolb 120.
 Kolbe 68.
 — siehe Saytzeff.
 Konnack, de u. Meineke 288. 302.
 —, — u. Westphal 295.
 Konowalow 95. 212. 218. 378. 381.
 382.
 Kooj 91. 421.
 Kopp 373.
 Koral 97.
 Korczynsky 405.
 Korte 384.
 Kortright siehe Trevor.
 Kostanecki, v. 292. 306.
 — u. Dreher 498.
 —, Tambor u. Woker, Gertrud 292.
 Kraft 204. 506.
 Krausa 344.
 Kraus 543.
 — siehe Manchof.
 Krause u. Meyer, Viktor 382.
 — siehe Meyer, Viktor.
 Kraut 491.
 Krozmar siehe Goldschmidt, G.
 Kriemann 107. 472. 572.
 Kremer 284.
 Krenslar 402.
 Krieger 447.
 Kröhnke 278.
 Krücker 385.
 Krönig siehe Paul.
 Kronberg 331. 507.
 Krouchkoll 441.
 Krückmann 538.
 Kruis 465.
 Krutwig 166. 276.
 Kühl 85.
 Kuhlring 299.
 Kütz u. Vogel 278.
 Küspert 372. 388. 423.
 Küster 84. 378. 431.
 — F. W. u. Franke 431. 474.
 — u. Stallberg 498.
 — F. W. siehe Thiel.
 — W. 263.
 Kuhlmann 26. 27. 68. 122. 473. 565.
 Kullgren 98. 106. 108. 112. 329.
 Kumpf 374.

- Kuppel 261.
 Kutsch siehe Ruesenfeld.
 Kutiner 323.
 Kuzma siehe Branner.
 Kyes 534.
 — u. Sachs 534.

 Laar, C. siehe Binz, C.
 — van 95.
 Laborde 256.
 Ladenburg 261.
 — siehe Friedel.
 Laer, van 262.
 Lake 285. 526. 565.
 Lalou siehe Henri.
 Laming 478.
 Lampadius siehe Lampe.
 Lampe 292.
 Lamy 476.
 Landolt 142. 357. 361. 542.
 Landrin 326.
 Landsberg 258.
 Landstein u. Jagne 383.
 Landy 67.
 Lange 403.
 — u. Göper 473.
 Langer siehe Meyer, Viktor.
 Langstein, L. u. Mayer, Martin 542.
 — siehe Falta.
 Lapworth 143.
 Larguier des Bancels 531.
 — — — siehe Henry, V.
 Larsen siehe Goldschmidt.
 Lase 262.
 Lassaingne 26.
 Laubenheimer 250.
 Laurent 476.
 Lauwrenberg siehe Deiman.
 Lavoisier 26.
 Lea, Carey 401. 403. 411. 434.
 — Sheridan 567.
 Lebeau 333.
 Lebedew 551.
 Le Blanc 11. 345.
 — u. Levy 345.
 Le Bon 280.
 Lechartier u. Bellamy 253.
 —, — u. Gayon 258.
 Le Chatelier u. Boudouard 424.
 — siehe Mallard.
 Lecoq de Boubaudian 290. 375.
 Ledoux-Lebard 390.
 Ledue 67.
 Leeds 395. 446.
 Leent, van siehe Lobry de Bruyn.
 Lefort u. Thibault 383.
 Lehmann 541.
 — u. Sano 541.
 Lehne siehe Noeltling.
 Leibniz siehe Ipatiew.

 Lemorne 41. 195. 281. 354. 381. 403.
 407. 408. 415. 442. 478. 562.
 — u. Poitevin 195.
 Lempe u. Lampadius 18.
 Lensen 73. 243.
 — u. Löwenthal 276. 277.
 — siehe Löwenthal.
 Leontowitsch siehe Ipatiew.
 Lepage 360. 361.
 Lepel, v. 416.
 Lépine 543.
 Lépinos 256. 264.
 Laprinca u. Siveke 69.
 Lerat 263.
 Lesser 262.
 — u. Taschenberg 541.
 Lester siehe Abderbalden.
 Levi u. Bettini 474. 475.
 — u. Voghera 475.
 — siehe Le Blanc.
 — siehe Reformatsky.
 Levin 374. 375.
 Levites 304. 468.
 Levy 174. 395.
 Lewes 442.
 Lewis 214. 215. 216. 475. 476.
 — siehe Storer.
 Lewkowitsch 572.
 Ley 97. 119. 354.
 Leyden siehe Böhm.
 L'Hôte 394.
 Lichty 95. 406. 461.
 — siehe Bredig.
 Lieben, A. 446.
 Liebermann 71. 87. 125. 127. 151. 261.
 262. 268. 264. 266. 390. 407. 456.
 — u. Genersich, v. 72.
 — Leo 127.
 Liebermeister siehe Dietrich.
 Laebig, v. 12. 17. 22. 26. 31. 36. 37. 46.
 47. 49. 50. 51. 53. 54. 55. 56. 57. 58.
 59. 60. 64. 77. 78. 79. 81. 118. 120.
 131. 137. 186. 200. 224. 226. 245.
 280. 285. 286. 409.
 — u. Wöhler, F. 118. 153.
 Liebreich 361. 362. 363. 369. 370.
 Liechti 260.
 Liesegang 341. 386. 387. 401.
 Lilhe 255.
 Lind siehe Bodenstein.
 Linder u. Picton 331. 468.
 Lindet 155. 327. 366. 565.
 Lindo 368.
 Link 31.
 Linossier 201. 360.
 Luntner 145. 322. 390. 418. 436.
 Lippert 539.
 Lippmann, E. O. v. 93. 108.
 — 201.
 Littmann 123.

- Litzendorff siehe Schenck.
 Livache 124 538
 Liveing 180.
 Lloyd siehe Sudborough.
 Lobry de Bruyn 31. 302. 373.
 — u. Alberda van Eckenstein 104. 205.
 — u. Jungius 405.
 — u. Leent, van 564
 — u. Steger 448.
 — u. Tijmstra 117.
 Lockemann 288. 382.
 Lodge 68.
 Lob 106. 255. 262 287 355 427. 459.
 468. 471. 530.
 — u. Moore 470
 — u. Mulzer 262.
 — J. 325. 534. 535. 574.
 — J. u. Gries 325.
 — Leo 546.
 — O u. Michaud 533.
 Löscher 145
 Loevenhart 265. 529. 531. 572
 — u. Kastle 339. 340.
 —, Pierce u. Souder 529. 531.
 — siehe Kastle.
 Loew 39. 40. 64 74 192. 227. 229. 252.
 257 258. 259. 260. 262 263. 265.
 330. 331. 332. 384. 385. 340 432.
 451. 452. 457. 523 565
 — E. 122.
 — O 441.
 Löwenherz 95. 375. 377. 468
 Löwenstein siehe Wartenberg
 Löwenthal 243.
 — u. Lenssen 31. 109. 242. 266. 302.
 411. 468. 527.
 — siehe Lenssen
 Loewi siehe Frohlich.
 Lohnstein 489
 Lombroso u. Pietro, San 574
 Long 97.
 Loon, van 471 491 500
 — — u. Meyer, Viktor 96
 — — siehe Meyer, Viktor
 Lorin 119. 233.
 Losanitsch 413.
 — u. Jowitschitsch 418.
 Loevy siehe Freundlich.
 Lowitz 216.
 Lowndes siehe Hodgkinson.
 Lowry 205.
 Loyer siehe Bouard.
 Lucas, de 253.
 Ludwig 244. 289.
 — Karl 253.
 Lüderdorff 16
 Lüdiche 44.
 Lüppe-Cramer 360. 402.
 Lütj 122.
 Lukas 382. 432.
- Lumière u. Sejewetz 317.
 Lundén 96 374. 468.
 Lunge 121. 122. 290 361. 431. 432.
 473.
 — u. Berl 121. 122. 431 474
 — u. Marmier 475.
 — u. Naville 475. 477.
 — u. Politt 356. 431. 474.
 — u. Reinhardt 431 474
 — u. Schmid 342
 Lury, de 207.
 — siehe Ralph.
 Lussana siehe Abderhalden.
 — siehe Bellati.
 Luther 103. 239. 317. 319 320 338.
 336. 337. 338. 339. 393. 402. 444.
 — u. Dougall 149.
 — u. Goldberg, E 219. 220.
 — u. Plotnikow 336. 337 406 407.
 — u. Rutter 444.
 — u. Schilow 126 193 222. 230. 244.
 245. 265 319.
 — u. Thtoff 464.
 — u. Weigert 336. 337. 396 398. 399.
 409. 413.
 — siehe Bredig
 — siehe Ostwald, Wilh.
 Lutoslawski 461.
- Macaluso 281.
 Mac Bain 66
 Mc Callum 355.
 Mc Cracken 116.
 Mach 307.
 Macchiati 408. 551.
 Mc Ilhng 284.
 Mc Intosh 157. 273. 372 457
 Mc Kee u. Berkhauer 404.
 Mc Kenzie u. Harden 513.
 Mc Lauchlan 374.
 McLeod 412
 Macquer 26. 438.
 Madsen u. Walbum 555
 Magnamini 118. 146. 521
 Magnus 22. 23. 67. 113 427. 478 536.
 Mahla siehe Wohler, F.
 Mai u. Hurt 233.
 Mailhe 429 431.
 — siehe Sabater.
 Malaguti 17.
 Mallard u. Le Chateher 169.
 Mallet 29. 303. 403 440. 441. 442.
 443.
 — siehe Tregomain.
 Malstatt siehe Meyer, M
 Maly 152.
 Malzi 449.
 Manchot, W. 37. 126. 225. 230 231.
 235. 236 240. 344. 546
 — u. Glaser 240.

- Manchot u. Herzog, J. 235. 246.
 — u. Kampschulte 344
 — u. Kraus, E. 240
 — u. Richter, P. 274.
 — u. Wilhelms, O. 157. 225 230. 240.
 269.
 Mankiewicz 314
 Manwaring 585.
 — siehe Abderhalden.
 Maquenne 570.
 Marbach 20. 368.
 Marchadier siehe Bourquetot.
 Marchand 26. 318. 427.
 Marchetti 508.
 Marchus 153 385.
 Marchlewski 456.
 — siehe Schunck.
 March 457.
 Markwald 287. 386.
 Markwort u. Hüfner 101. 226.
 Marcussen 572.
 Margosches 249. 250.
 — siehe Ditz, H.
 Marguerite 241. 242 274.
 Mariani u. Gladstone 285
 Markownikoff 45 397
 Marktanner-Turneretschern 487.
 Marmier 475.
 — siehe Lunge.
 Marmon siehe Nordike.
 Mareh 283.
 Martin u. Cherry 422.
 Martine siehe Haller.
 Martin 422
 Martinon 457.
 Martinsen 235. 240 487. 497.
 Marum, van 18. 19. 20. 38. 427.
 Mason u. Wilson 250
 Massen u. Richards 384.
 Masson 26. 266. 457.
 Matignon u. Trennoy 432
 Mathews 467.
 Mathewson u. Calvin 457
 Matuschek 394.
 Maumené 523.
 Maxwell 167
 Mayer 96. 152
 — siehe Henri.
 — siehe Willstätter.
 — A u. Peters 146.
 — J. R. 184. 189. 217.
 — M. 429.
 — u. Altmayer 506.
 — Henseling, Altmayer u. Jacoby
 429.
 — Martin siehe Langstein.
 Mayr 467.
 Masé 200. 253
 Medwedew 127. 146. 163 255.
 Megraw siehe Orndorff.
 Mohring, v. 545.
 — v. u. Minkowski 545
 — siehe Musculus.
 Meineke 274. 291.
 — u. Schröder 369.
 — siehe Koninck, de.
 Meisenheimer 198.
 — siehe Buchner.
 Meißner 72. 318. 422.
 Melander 385.
 Mellor 38 220 368. 414. 419. 448
 — u. Bradshaw 98.
 — u. Russell 445.
 Melsens 296 478.
 Melville siehe White.
 Mendelejeff 68 64 496.
 Menabrugge 370.
 Menachung siehe Polstorff.
 Menschutkin, B. N. 484.
 — N 95. 212. 213. 367. 381. 461 462
 463. 482 483. 484. 486. 488. 489
 498 502
 — u. Wassiljeff 488
 Mercer 100. 276.
 Mereshkowsky 537.
 Meritt 400.
 — siehe Nichols.
 Merryweather 22.
 Mertens 302
 Messel 431 478.
 Meslaus 96. 354.
 Meyer 447. 542. 559.
 — u. Pond 381
 — u. Wildermann 400
 — A. 322.
 — E 374.
 — Ernst, v. 123. 311. 312. 314. 333.
 — F. 474
 — Julius 98. 104. 126 127. 128. 178.
 205. 229. 232. 320 502.
 — Lothar 101 123. 124. 270. 447.
 — u. Binnecker 123. 230.
 — M. u. Malstatt 477.
 — Richard 158
 — Theodor 122.
 — Viktor 67. 71 74. 95. 169. 277 382.
 478. 490. 491. 492. 493. 495. 498.
 500. 501. 502. 505.
 — u. Aakenasy 169.
 — u. Freyer 169. 478.
 — u. Heyl 491.
 — u. Kellas 462. 491 502
 — u. Krause 169.
 — u. Langer 74.
 — u. Loon, van 500.
 — u. Baum 169.
 — u. Recklinghausen, v. 277.
 — u. Hirtz 284.
 — u. Sudborough 491.
 — siehe Aakenasy.

- Meyer, Viktor siehe Heyl.
 — — siehe Krause
 — — siehe Loon, van.
 Meyenhoffer 460.
 Meyers u. Braun 484.
 Michael, A. 462 501. 502. 503 504.
 — u. Browne 501.
 — u. Bunge 501.
 — u. Jeanprêtre 501.
 — u. Murphy 501.
 — u. Oechelin 462. 501
 — u. Palmar 501
 — u. Schultheß 501.
 — u. Smith 501.
 — u. Tissot 501.
 — u. Wolgast 488. 501.
 Michaelis 169. 502. 577
 — u. Schumann 120.
 — siehe Abderhalden.
 Michaud 282.
 — siehe Loeb, O.
 Michel 400. 401.
 Miel 219.
 Mihr 316.
 — siehe Schenck.
 Milagouti 200.
 Milbauer 364. 402 455. 476. 558.
 554.
 Miller siehe Cohen.
 Miller, Lash 230. 265.
 Millon 241. 285 333
 — u. Morn 284.
 — u. Reiset 195.
 — siehe Reiset.
 Milroy 205.
 Minkovski siehe Mehring, v
 Miolati siehe Hantzsch.
 Mior 67.
 Mitscherlich 17. 25 26. 47. 48. 49. 57.
 59. 79. 118. 120. 314. 433. 437.
 Mittasch 117. 291. 355 484
 Mittelbach 542.
 Miura 541.
 Moeller 445.
 Morner 541.
 — u. Stöqvist 290.
 Mohr 245
 — F. 299.
 — O. 322.
 Moissan 276. 448.
 — u. Moureu 429.
 Moissier siehe Ville.
 Moll 355.
 Molnár 316.
 Mond 477.
 —, Ramsay u. Shields 66. 67.
 Mometz 401.
 Mone, van 18 25. 77.
 Monsacchi siehe Schiff.
 Montemartini 575.
 Monti, v. 370
 Moore 95 308. 544.
 — siehe Lob.
 Morat 537
 Moraczewski, v 516. 537.
 Morawski u. Stangl 272.
 Moriello 96
 Morgan u. Kanolt 875
 Morgenroth 422. 535.
 — u. Sachs 535.
 — siehe Ehlich
 Morin siehe Millon
 Moritz u. Glendinning 154.
 Morrell u. Bellars 237.
 — u. Crofts 237.
 Moscicki 416
 Moser, L. 278.
 Mosse siehe Silbergleit
 Mouraour 281 442.
 Moureu siehe Moissan.
 Mousson 29. 343.
 Mouton 514.
 Muck 295.
 Mühlhäuser siehe Hell.
 Müller 316. 343. 439. 477.
 — siehe Warren
 — A. 302.
 — E. 473.
 — u. Foerster, F. 472
 — u. Spitzer 228. 452.
 — J. A. 495.
 — Max 448
 — R. 120.
 — W. 318. 356.
 — W. J. 344. 353.
 — u. Königsberger 344
 — Berneck, v siehe Bredig
 — Erzbach 335.
 Mugden 344.
 Mulder 456.
 Mulzer siehe Loeb.
 Mumm 327. 450. 451
 Munk 574
 Muntz 258.
 Musculus 16. 359.
 — u. Mehling, v 569.
 Muspratt 477.
 Muthmann u. Fiaunberger 344.
 — u. Hofel 416
 Muttermilch siehe Bertrand
 Murphy siehe Michael.
 Murray siehe Jones.
 Murrill siehe Kastle.
 Mylius u. Rose 445
 Nabokuch 253
 Nägeli 60. 62 63 359.
 Nagel 458.
 Namias 401.
 Naase 14 35. 253. 533.

- Nease u. Framm 258.
 — siehe Engler.
 Naumann 101.
 — u. Pistor 479.
 Naunyn u. Nothnagel 589.
 Naville siehe Lunge.
 Neale 474.
 Nef 287.
 Neilson 514. 564.
 — u. Brown 260. 456.
 Neißer u. Friedemann 488.
 Nencki 118. 198.
 — u. Sieber, Nadina 198. 258. 259. 263.
 541. 542.
 — siehe Berdez.
 Nensel 438.
 Nernst 41. 83. 84. 85. 86. 88. 90. 94.
 180. 188. 140. 157. 164. 172. 178.
 178. 179. 212. 878. 877. 878. 881.
 415. 416. 470. 559. 561.
 — u. Rose 424.
 — u. Brunner, E. 171.
 — u. Hohmann 147. 212. 213. 568.
 — siehe Dinde.
 Neubauer u. Falta 542.
 Neuberg 398. 584. 542.
 — siehe Albu.
 Nenendorf 431. 474.
 Neumann 67. 431. 432. 474.
 — B 444.
 Neumeister 60. 202. 260.
 Neville siehe Haycock.
 Newman siehe Salazar.
 Newton 413. 434. 440.
 Nichols u. Merritt 392.
 Nicloux 556. 573.
 Nicol 375.
 — siehe Richardson.
 Niefenführ 431.
 Niépce de St Victor u. Corvisart 195.
 387.
 Nietzsche 465.
 Nilson 286.
 Nimchin 400.
 Nirdlinger siehe Acree.
 Nölke siehe Hensen.
 Noelting u. Lehne 465.
 Noll 366.
 Noorden, v. 546.
 Norden siehe Rouppe.
 Nordike u. Marmon 526.
 Nothnagel 581. 546.
 — siehe Naunyn.
 Novac 442.
 Noyes 147. 149. 150. 373. 521.
 — u. Hall 98.
 — u. Sammet 113.
 — u. Schwartz 373.
 — u. Scott 113. 521.
 — u. Whitney 88.
 Nutting 404.
 Nylander 544.
 Obermayer u. Pick 180.
 Obermüller 498. 499. 500.
 Ochs 444.
 Odling 242.
 Oechelin siehe Michael.
 Oerstedt 42. 181. 216.
 Oesterreicher siehe Habermann.
 Oettingen, v. 142.
 Ohlmer 220.
 — siehe Bodenstein.
 Ohlmüller siehe Paul.
 Ohm 171. 172. 173.
 Okada 24.
 Omeis 97. 481.
 Omehanski 24. 197. 385.
 Oordt, van siehe Haber.
 Opl 341. 481.
 Oppenheim, M. siehe Jolles.
 Oppenheimer 136. 140. 145. 146. 151.
 152. 252. 509. 514. 517. 524. 536.
 550.
 Oppenmann 375.
 — siehe Garrard.
 Oppler siehe Abderhalden.
 Orlov 424. 426.
 Ormandy siehe Cohen.
 Orndorff u. Bliss 398.
 — u. Cameron 398.
 — u. Megraw 398.
 Orosi 412.
 Osaka 136. 144. 205. 359.
 Osann 29. 344. 410. 418.
 Ostwald, Wilhelm 11. 14. 30. 36. 47. 48.
 51. 52. 55. 75. 79. 81. 95. 97. 109.
 114. 115. 120. 122. 135. 140. 141. 142.
 143. 144. 151. 160. 161. 164. 166. 167.
 168. 169. 170. 175. 178. 181. 182. 185.
 188. 189. 208. 209. 217. 218. 221. 222.
 230. 239. 242. 238. 298. 307. 317. 320.
 331. 338. 343. 359. 363. 366. 372. 373.
 419. 449. 456. 460. 461. 463. 469. 474.
 484. 519. 524. 526. 538. 551. 560. 561.
 576. 577. 578. 579.
 — u. Gros 458.
 — u. Luther 180.
 — Wolfgang 467. 468. 551.
 Otsuki siehe Fiecht.
 Otto 314. 348. 483.
 — siehe Beckurts.
 — siehe Graham.
 Overton 467. 547. 570.
 Oxland 475.
 Paal 68. 446.
 — u. Amberger 68. 136. 446. 455.
 — u. Gerum 68. 73. 80. 324.
 — u. Hartmann 324.

- Paal u. Rothe 68
 Padoa 429.
 — u. Carughi 69
 — u. Galeati 308.
 Page 447. 508.
 Pahl siehe Heinzerling
 Paisley siehe Endemann
 Palmaer 97. 140.
 — siehe Ericson-Aurén.
 — siehe Michael
 Panow 96
 Pappadá 325. 457
 Pappenheim 288.
 Paratschuk siehe Pawlow.
 Parker siehe Richards, Th. W.
 Parmentier 12 13.
 Parnell 29. 347
 — siehe Richardson.
 Paschotin 226.
 Pasmanik siehe Chodat
 Pasteur 46. 191 200. 251. 258. 509.
 Pataky 478.
 Patten 880.
 Patterson 382.
 Paul 529.
 — u. König 338. 529.
 —, Ohlmüller, Heise u. Auerbach 442
 Paulesco 528.
 Pauli 466 467. 529.
 Paweck 568.
 Pawlewski 487.
 Pawlow 534
 —, Ghmski u. Walther 165
 — u. Paratschuk 534.
 Payen 16.
 — u. Persoz 12. 16 134. 155 254 580
 Péan de St. Gilles 248.
 — siehe Berthelot.
 Péchard 183 517.
 Pedler 404.
 Pekatoros siehe Klimenko
 Pélabon 153. 434. 561
 Pehgot 120 243. 526.
 — siehe Dumas
 Pellat 400
 Pellet 544.
 Pelouze 17. 26. 250.
 — u. Frémy 120.
 Pemsel siehe Bredig.
 Pendleburg u. Miß Seward 575.
 Peuman 373. 443
 — u. Atkinson 565.
 Perkin jr 456.
 Pernossi siehe Fermi.
 Perrier 507.
 Perrot u. Grindel 77.
 Perry, W. 286
 Persoz 17.
 — siehe Biot
 — siehe Payen
 Peschier 17.
 Peters 268. 580.
 — siehe Gooch.
 — siehe Mayer, A.
 Petersen 69. 95. 189. 457 491.
 Petrenko 282
 Petrenko-Krischenko 490.
 Petrie 478.
 Petry 538.
 Pettt 539
 Pfaff 18. 14. 27. 89. 42. 43
 Pfaundler, v. 103. 483.
 Pfeffer 202. 252. 567.
 Pfeiffer siehe Brandl.
 Pfütgen 552. 574.
 — u. Blaibien 290.
 Pfordten, van der 275. 581.
 Phillips 423 455. 478
 — Peregrine 22.
 Phipseon 386.
 Phisalix 542.
 Pick siehe Obermayer
 Pickardt, v. 801. 808.
 Pickering siehe Brown.
 Picotet 420.
 Picton siehe Linder
 Pierce siehe Loewenhardt.
 Pietro, San, siehe Lombroso.
 Pinnow 395 400. 440. 497
 Piria 432 478.
 Pisani 274.
 Pissarjewsky 450.
 Pistor siehe Naumann
 Platner 96.
 Playfair 100. 101. 456
 Plieschl 21. 27. 77. 79. 91.
 Plotnikow 362. 395. 400. 406
 — siehe Luther.
 Pludemann siehe Wöhler, Lothar
 Plugge 364.
 Plzak u. Husek 326. 327 565.
 Poehl, de 330 532.
 Pohl, W., siehe Bodenstein.
 Poitevin siehe Lemoine
 Polenaka 341.
 Politt siehe Lunge.
 Pollitzin 397. 422.
 Polstorff u. Mensching 314
 Polzeniusz 429
 — siehe Godlewski
 Pond siehe Mayer
 Porodko 258.
 Porter 474.
 Pothcim, v., siehe Eseler, v.
 Portier 257. 260.
 Post 238.
 Posternak 468.
 Pottevin 511. 517. 529. 530. 531. 573
 Pozerski 158.
 Pozzi-Escot 257. 264. 457

Pozzi-Escot siehe Aso.
 Precht 866.
 — u. Otsuki 417.
 Preiß siehe Skrabal.
 Preuner 559.
 Price 185. 144. 182. 225. 271. 587.
 , 538.
 — u. Denning 265 271. 538.
 — u. Friend 272. 384.
 Priest siehe Shenstone.
 Priestley 20. 427.
 — siehe Uster.
 Pringsheim 414. 419 448.
 Proud'homme 281.
 Proust 56.
 Provostaye, de la 120.
 Pullinger 238.
 Pulsifer 229.
 Purgotta u. Zanchelli 470.
 Puriewitsch 587.
 — siehe Hansteen.
 Purvis u. Wilkes 384.

 Quartaroli 117. 376.
 Quenessen 67. 80.
 Quincke 372.

 Radziewanowski 507.
 Raktin siehe Ipatiew
 Rakowski 449.
 Ralph u. de Lury 147.
 Rammelsberg 121. 299.
 Ramsay 65. 287.
 — u. Walker 424. 449.
 — siehe Cameron.
 — siehe Mond.
 Randall 67. 385.
 Ransom 535.
 Raoult 373. 402.
 Rapp siehe Buchner.
 Rasch 416.
 Raschig 108. 104. 105. 121. 122 147.
 198. 194. 217. 218. 298. 299. 319. 361.
 368. 371.
 Raspail 16.
 Rath 473.
 Raudnitz 261. 262. 332. 333. 587.
 Raum siehe Meyer, Viktor.
 Rauten 452.
 Rayleigh, Lord u. Mrs. Sidgwick 293.
 Raymann u. Sale 98. 112. 326. 381.
 Recklinghausen, v. siehe Meyer, Viktor.
 Redwood 425.
 Reformatsky 95 174
 — u. Levi 194.
 Regener 400. 416.
 Regensdorfer 491.
 Regnard siehe Bert.
 Regnault 296.

Reichard 329.
 Reiche 457.
 Reichenbach 427.
 Reicher 335 463. 489. 490
 — siehe Jorissen
 Reinders 141.
 — siehe Bredig.
 — siehe Goldschmidt.
 Reinhardt 288.
 — siehe Lunge.
 Reinke 252 463.
 Reusch 199.
 — siehe Seifert.
 Reiset 35.
 — u. Millon 12. 27. 41. 167. 192. 194.
 195. 196. 427.
 — siehe Millon.
 Reissmann 403.
 Reiz-Thurdoom 466.
 Renard 262. 284.
 Rennie 508.
 Reychler 369.
 Reyer 469.
 Reynolds 387.
 Reynoso, Alvario 189.
 Richards siehe Jannasch
 — Th. W. 67. 282. 293. 294.
 —, Caffrey u. Bisbee 294.
 —, Collins u. Heimrod 293.
 — u. Parker 293.
 — u. Stähler 67
 — u. Wells 293.
 — siehe Massen
 Richardson 70. 71. 195. 359. 383. 387.
 403. 411. 413.
 —, Nicol u. Parnell 65.
 — siehe Jones.
 Richardt siehe Haber.
 Richarz 73. 129 448
 — u. Schenck 417.
 — siehe Helmholtz, v
 Riche 441.
 Richet 458. 526.
 Richter siehe Manchot.
 Riedel 221
 Riegler 195
 Riesenfeld 373 457
 —, Wohlers u. Kutsch 457.
 — siehe Abegg.
 Roeser 510.
 Ruffard 302. 303.
 Ruffault 15. 435.
 Rigollot 392.
 Rilliet siehe Abderhalden.
 Rimbach u. Weber 192. 205.
 Ringer siehe Jorissen.
 Riang siehe Bamberger, E.
 Ritsert 68.
 Ritter 26. 401.
 Ritthausen 285.

- Rive, de la 39 48 58. 122. 123. 125.
 180. 410 440. 441. 456.
 Robb 473.
 Roberts siehe Sudborough.
 — Charlotte u. Brown, Louise 281. 466.
 Robin 532.
 Robinson siehe Cameron.
 Robiquet 86.
 Rodewald u. Tollens 365
 Rodger siehe Thorpe.
 Roebuck 149.
 Röhmann u. Spitzer 74. 126. 255. 260.
 Rölfsen 373.
 Römer 385.
 — siehe Schunck.
 Röntgen 417. 480
 — u. Schneider 377
 Roesser 393.
 Rößler 280.
 Rohland 113. 244. 326. 357. 358 448.
 477.
 Roloff 387.
 Rollo 15 253.
 Romburgh, van 119.
 Rona siehe Abderhalden.
 Rontala siehe Engler.
 Roozeboom 366.
 — u. Schielemakers 373.
 Ropp, von der 286.
 Roscoe u. Schorlemmer 151.
 — siehe Bunsen.
 Rose, H. 26. 31. 118. 285. 286. 299.
 — u. Finkener 299.
 — siehe Mylius.
 Rosenbaum siehe Arnheim.
 Rosenberg 534.
 Rosenfeld 550
 Rosenheim 387.
 Rosenstiehl 466.
 Rosenthal 400. 458.
 Roskowski 31. 304. 305.
 Rosset 457.
 Rosset 400.
 Rossi siehe Carrara.
 Rossignol siehe Haber.
 Rossolimo 32. 245. 412.
 Roth 373. 374. 453.
 — siehe Paal.
 Rothmund 373. 374. 375 397. 430. 431.
 432.
 — u. Wilmore 373.
 Rouppé 77
 — u. Norden 77.
 Roux 205
 Rowe 92. 93. 150. 163. 169.
 Rubner 203. 572.
 Rudolphi 429.
 Rue, de la siehe Warren.
 Ruer 343.
 Ruff 201. 241. 503. 550. 576.
 Ruff u. Jeroch 299. 300.
 — u. Stein 404. 493.
 Rumpf 516.
 — siehe Dennstedt
 Rupe u. Kessler 501.
 Rupp, E. 299.
 — u. Finck 299.
 Ruß 419.
 — siehe Haber
 Russel 447
 — siehe Mellor.
 Russell 84. 346. 357.
 — u. Smith 432.
 Ruttei siehe Luther.
 Sabatier 121. 429.
 — u. Mailhe 69. 426. 429. 480
 — u. Senderens 86. 67. 69. 70. 426.
 428. 429. 479. 490.
 Sabbatani 388.
 Sachs 534.
 — u. Hilpert 405
 — siehe Kyes.
 — siehe Morgenroth.
 — v. 395.
 Sachse 544.
 Sackur 253 345 357 439. 442.
 Sagrebim 489.
 Sahli 111 165. 533.
 Saintepierre 69
 Salazar u. Newman 380.
 Salking 117.
 Salkowski 111. 127. 255. 289. 364.
 548.
 Salomon 359.
 Sammet siehe Noyes.
 Samuel siehe Eulenburg.
 Sand 86. 87. 237.
 Sandmeyer 124. 125
 Sano siehe Lehmann.
 Sarthou 268. 551.
 Sanbermann 474.
 Sausseure, de 12. 13. 14. 15. 16. 20 21.
 25. 37. 50. 56. 64. 77 137 166 167.
 168. 253. 309. 427. 437. 573. 579.
 Savat 34.
 Sawamura 256.
 Sawitsch 534.
 Saytzeff 63.
 — u. Kolbe 446
 Schade 14. 24. 25. 41. 104. 146. 151.
 192 198 201 203. 205. 243. 453.
 514. 515. 526. 532. 533. 533. 544. 546.
 547. 551.
 — siehe Buchner.
 Schadee, van der Does 205.
 Schaefer 33. 74. 262. 457. 525. 532. 537.
 546.
 — siehe Kahlbaum
 Schaffer siehe Folin.

- Soball 392.
 Schapiro, Marie 165.
 Schaposchnikoff 267
 Schardinger 335.
 — siehe Acrea.
 Scharff 315. 316. 463
 Schaum 886
 Scheele 26 401.
 Scheerer 302.
 Schenck, R. 404. 479.
 — u. Lutzendorff 479.
 — u. Mihr 417.
 —, — u. Banthien 75.
 — u. Zimmermann, F. 84.
 Scherer 542.
 — u. Jäger 18.
 Schenerlen u. Spiro 110.
 Scheufelen 447. 508
 Schenrer-Kestner 432
 Schuff 378.
 — u. Monsacchi 375.
 Schulow 135 150 151. 218 270.
 — siehe Luther.
 Schittenhelm siehe Abderhalden.
 Schlagdenhauffen 546.
 Schlerschmann siehe Carnelly.
 Schlesinger 116.
 Schlossberg 456
 Schlusderberg 391. 392 394. 397.
 398.
 Schmersahl u. Bouck 478.
 Schmid siehe Lunge.
 Schmidlin 498.
 — u. Hodgson 463. 494.
 Schmidt 27. 65. 260. 384.
 — siehe Wiedemann.
 — A. 164.
 — Alex 182.
 — J. G. 562
 — Jul. 500
 — O. u. Böcker 526
 Schmidt Nielsen 389. 537.
 Schmiedeberg 259. 306. 526 541. 574.
 Schmitz siehe Behrend.
 Schneider 361. 364. 478.
 — siehe Fürth, v.
 — siehe Röntgen.
 Schöffel u. Donath 278. 274.
 — siehe Donath.
 Schönbein 29. 31. 32. 33. 34. 36. 37. 56.
 64. 72. 73. 90. 93. 104. 123. 126. 134.
 132. 133. 205. 224. 227. 230. 235.
 243 252. 253. 260 261. 263. 264
 266. 280. 288. 314. 315. 316. 334.
 355. 339. 342. 343. 344. 345. 346.
 363. 374. 392. 410. 411. 412. 418.
 416. 452. 521. 525. 553. 579.
 Schöne 123. 132 133. 456. 522.
 Schönewald 228.
 — siehe Traube, J.
 Schönherr 416.
 — siehe Elbs.
 Schönn 234.
 Scholl 219.
 Scholtz 494
 — u. Friemehl 494
 — u. Wassermann 494.
 Schoorl 564.
 Schorer 165
 Schorlemmer siehe Roscoe
 Schottler 395
 Schrader 14.
 Schramm 405.
 Schreiber 572.
 Schreinemakers siehe Roozeboom.
 Schröder 374.
 — u. Grillo 473. 474
 — u. Hanisch 481.
 — siehe Meineke
 — v. 371. 468.
 — van der Kolk 370.
 Schrötter 318.
 Schübler 21. 423.
 — siehe Chaptal.
 Schükarew 437.
 Schütz, E. 168. 169. 165.
 — J. 164.
 Schutzenberger 198. 201. 419
 — u. Destrem 201.
 Schulmann siehe Ipatiew.
 Schultz, G. 250.
 Schulz 526.
 Schulze 296 297. 468.
 — E. 540.
 — u. Castoro 540.
 Schumann siehe Michaelis.
 Schumm 533.
 Schunck u. Marchlewski 263.
 — u. Römer 403.
 Schuyten 440.
 Schwanert 314.
 Schwann siehe Eberle.
 Schwartz 477.
 — siehe Noyes
 Schwarz 506.
 — siehe Wöhler, F.
 Schwarzer 226.
 Schwarzschild 419.
 Schweigger 13. 14. 15. 25. 28. 42. 43
 44. 47. 56 64. 131. 199. 200. 216.
 435. 438.
 — siehe Kastner.
 Schweinberger 438.
 Scott 425.
 — siehe Noyes
 Skitowecy siehe Ipatiew.
 Sebor 442.
 Sehn 238.
 Seifert u. Reisch 198
 Satter siehe Vanzo.

Sejewetz siehe Lumière.
 Sella siehe Detre.
 Sendeleins 426. 477 478. 480.
 — siehe Sabatier.
 Sennebiez 26. 401.
 Senter 84 86. 87. 88. 150. 151. 261.
 262. 263. 265. 266. 323. 330. 331.
 332. 335. 336 337. 338 340. 457.
 523.
 Sertürner 25.
 Serullas 25.
 Setschenow 373.
 Seward, Miß siehe Pendleburg.
 Shaffer 260.
 Shaw u. Carnelli 339.
 Shearer siehe Barnes.
 Shenstone 356.
 — u. Cundall 448.
 — u. Evans 418.
 — u. Priest 418.
 Shields 66. 67.
 — siehe Mond.
 Shilton 360.
 Shukoff 95.
 Sichling 449.
 Sidgwick, Mrs. siehe Lord Rayleigh.
 Sieber, Nadina 255. 256. 532. 542.
 — — u. Smirnow 255.
 — — siehe Nencki.
 Sieverts 66. 67.
 Sigmond, v. 98.
 Silber siehe Ciamician.
 Silbergleit u. Mosse 260.
 Silbermann siehe Elbe.
 — siehe Fèvre.
 Silva 506.
 Šimaček 545.
 Sims siehe Holt.
 Sinding-Larsen u. Ede 526
 Sinnige siehe Cohen.
 Sirk 415. 452.
 Sirks 502.
 Siveks siehe Leprince.
 Sjöqvist 162. 539.
 — siehe Möhrner.
 Skertschly 24.
 Skirrow 374.
 Skita 506.
 Skobay 452.
 Skrabal 11. 47. 56. 57. 173. 183. 227.
 230. 242. 267. 268. 269. 271. 272.
 275. 280. 307. 406
 — u. Artmann 269. 294
 — u. Buchta 183.
 — u. Preiß 269. 275. 451.
 Skraup 61. 118. 119. 249. 298.
 Skubich 875.
 Slator 86. 145. 147. 175. 191. 202. 219.
 306. 329. 448. 449. 465 520.
 Slavo u. Gossio 201.

Slotte 98. 468.
 Slowtsoff 165 255. 551.
 Smale 109.
 Smirnow siehe Sieber, Nadina.
 Smith 186. 239. 360 365
 — u. Carson 364 566.
 — u. Holmes 864.
 — siehe Cross
 — siehe Michael.
 — siehe Russell.
 — Lawrence 67.
 Smita u. Wolff 84. 479.
 Socin u. Bernoulli 261.
 Soddy 287.
 Sørensen 539.
 Sohnke '65.
 Sommer siehe Bredig.
 Sonnerat 456.
 Sorby 485.
 Sorel 121.
 Soudor siehe Loevenhart.
 Soxhlet, v. 365. 544.
 Spallanzani 86.
 Spear 486.
 — siehe Bredig.
 Specia 454.
 Speranski 97. 109. 329. 433. 528
 Spieckermann siehe König, J.
 Spindler 352. 357. 497. 498
 Spuo 466 467.
 — u. Asher 517.
 — siehe Scheuerlen.
 Spitalsky 457. 517.
 Spitzauer siehe Goldschmidt.
 Spitzer 126. 254. 255. 264. 543. 551.
 — siehe Müller, E.
 — siehe Röhmann.
 Spohr 97 109. 376. 468 527
 Sponholz 293.
 Sprankling siehe Sudborough.
 Spring 84. 129 130. 213. 335 344. 349.
 370. 371 381. 397. 434.
 — u. Anbel, van 370
 — u. Hoff, van't 434.
 — siehe Hoff, van't.
 Springer, L. siehe Georgievics, v.
 Sprung 468.
 Squibb 333. 430.
 Squire 453.
 Stackelberg 435
 Stade 146
 Stadt, van der 356. 433.
 Stähler siehe Richards, Th. W.
 Stahl 59.
 Stallberg siehe Küster.
 Stark 338 495. 499.
 Starling siehe Bayliss.
 Stasano 33. 523. 552.
 Staub siehe Chodat.
 Staudke siehe Klinger.

Stausbie 445
 Steele 507.
 Steger, siehe Lobry de Bruyn.
 Steglitz 458.
 Stein siehe Ruff.
 — siehe Ullmann
 Steiner 373, 374.
 Stern 98. 143. 483.
 — siehe Bredig.
 — Luna siehe Battelli.
 Stevens 529.
 Stieglitz 115. 116. 517.
 Stillrich 118
 Stengl siehe Morawski
 Stobbe 386 404.
 Stock 92.
 — u. Bodenstein 92.
 —, Gomolka u. Heynemann 92.
 — u. Guttmann, O. 80. 91. 92. 214.
 421.
 Stock, Keating 24.
 Stodel siehe Henri.
 Stocklin, de 550.
 — siehe Wolf.
 Stoeckmann 291.
 Stoemer 402.
 Stohmann 137. 167.
 Stoklassa 197. 252. 253. 545.
 — u. Czerny 197. 198. 253. 545.
 —, — u. Jelinek 202
 —, Ernest, A. u. Chocensky 202
 —, Jelinek u. Vitek 253. 545
 Stokvis 383.
 Stone 432.
 Storch 149.
 Storer 456.
 — u. Lewis 78.
 Straub 391. 394.
 Straus 404.
 Strömholm 374.
 Struve 549.
 Stutzer 364
 Suckow 387.
 Sudborough, Bone u. Sprankling 462.
 — u. Feilmann 463. 494.
 — u. Gittens 462.
 — u. Lloyd 461 462. 490.
 — u. Sprankling 490.
 — u. Roberts 461.
 — siehe Meyer, Viktor.
 Sugg siehe Vandeveld.
 Sulo 195 326. 565.
 — siehe Raymann.
 O'Sullivan 162.
 — u. Thompson 62. 186. 145 161. 390.
 539. 570.
 Sunde siehe Goldschmidt.
 Swindell 425.
 Synaens 282
 Szyzskowski 110. 111. 112. 377 493.

Tabourrech 456.
 Tafel 114. 189. 470. 471. 472.
 Takahashi 253.
 Takenchi 549
 Talbot 294
 Tambor 292. 493.
 — siehe Kostanecki, v
 Tammann 145. 152. 153. 154. 155 156.
 157. 158. 159 161. 162. 257. 360
 375 421. 522. 537 558. 567. 570
 — siehe Bogojawlensky.
 Tanatar 70. 129. 191. 193. 204. 470.
 Tanret 205.
 Tappeiner 389.
 — u. Jodlbauer 388. 389. 391. 394 401.
 Taschenberg siehe Lessen.
 Tassel Grant 29.
 Tawsend 476.
 Taylor u. Inghis 341. 378.
 Teletow siehe Bredig.
 Terroine siehe Kalabonkoff, v.
 Tessié du Motay 476.
 Textor 397.
 Than, v 356.
 Thatcher 319. 333. 450. 451
 Thénard 19. 25. 34. 35. 39. 42 48. 56.
 133. 216. 309. 485 456. 522.
 — u. Graham 580.
 — siehe Dulong.
 — siehe Hamel.
 Thibaut 337.
 — siehe Lefort.
 Thiel u. Küster, F. W. 290.
 Thiele 118. 193 417.
 Thierfelder siehe Fischer, E.
 Thoma 65.
 Thomas 197. 268. 273. 447.
 Thompson siehe O'Sullivan.
 Thoms 457.
 Thomson, J. 15. 180. 319. 371. 372
 435. 499.
 — Robert 289
 Thom siehe Kahlbaum, W.
 Thorne 397
 Thornthwaite 473.
 Thoirpe 315. 446.
 — u. Eccles 446.
 — u. Bodger 374.
 — u. Tutton 315.
 Tymstra siehe Lobry de Bruyn.
 Tikhonsky siehe Ipatiew.
 Timofajew 370.
 Tissier 445.
 Tissot siehe Michael.
 Titoff 300. 308. 318. 320. 323. 336. 540.
 559.
 — siehe Luther.
 Tobias 124. 439.
 Tolle siehe Elbs.
 Togami 262.

- Tollens 200.
 — siehe Rodewald
 Tollocako siehe Bruner.
 Tolomei 255.
 Tomaszewski siehe Knoevenagel.
 Tommasi 89. 43. 64. 400. 442 447
 Torday, v. siehe Dalmady, v
 Traube, J. 375. 376. 435.
 — u. Schönewald 228. 452.
 — Moritz 32. 74. 107. 126. 127. 130.
 199. 225. 234. 236. 245. 248. 251.
 252. 253. 254. 258. 351. 417. 457. 521.
 — W. u. Bilts, A. 228. 452.
 Trautz 121. 122. 393.
 Travers 384.
 Thadwell 275. 286. 289. 291. 299. 304.
 313. 358. 363. 397.
 Tregomain u. Mallet 476.
 Trennoy siehe Malignon.
 Trevo 140.
 — u. Kortright 93.
 Trey 95. 109. 111. 205. 326. 461. 482.
 Tribe siehe Gladstone.
 Trillat 228. 276. 366. 428. 478. 526. 550.
 Trommer 544.
 Trommsdorff 392.
 Troost u. Hautefeuille 66.
 — siehe St. Claire Deville.
 Troostwyk siehe Deuman.
 True siehe Kahlenberg.
 Truemann 478.
 • Tryller siehe Behrend.
 Tschelnzeff 117.
 Tscherniak siehe Bach.
 Tschirch 263.
 Tschirikoff 67.
 Tubandt 354. 563.
 Turbaba 141. 563.
 Turco 475.
 Turner 19. 28. 29. 90. 309.
 — siehe Findlay.
 Turpin 46.
 Tuttle 227. 243. 452.
 Tutton siehe Thorpe.
 Twitchell 572.
 Tychsen siehe Beckurts.
 Udby siehe Goldschmidt.
 Ullmann u. Stein 458.
 Ulsch 446.
 Unna 538.
 Upson 116.
 Urbain, E. u. Feige 432.
 Urech 96. 97. 205. 351. 357. 384. 385.
 544.
 Uschkoff 402.
 Uster u. Priestley 262.
 Vandenbergh 377.
 Vandeveld 262. 525.
 — de Waale u. Sugg 540.
 Vanino 457.
 — u. Sentier 275.
 Varrentrapp u. Will 35.
 Vaubel 78.
 Vanquelin 363. 427.
 — siehe Fourcroy.
 — siehe Hecht.
 Veley 240. 241. 338. 352. 448.
 — siehe Burch.
 Veraguth siehe Willstätter.
 Verchovskij siehe Ipatiew.
 Verley 432.
 Vernon, Harcourt siehe Harcourt, Vernon.
 Vidal 515.
 Vignon 298.
 — u. Bay 96.
 Vigouroux 446.
 Villard 401. 417.
 Villavecchia 539.
 Ville u. Montessier 260. 457.
 Villiers 195. 276. 461. 581.
 Villiger siehe Baeyer, v.
 Vincent 531.
 Visser 154. 568. 570. 571.
 Vitok siehe Stoklass.
 Völkner siehe Dorn.
 Vogel 11. 13. 14. 15. 16. 17. 25. 77.
 200. 361. 400. 403. 404. 433. 475.
 542. 579.
 — Abney u. Ives 61.
 — siehe Bouillon-Lagrange.
 — siehe Kulz.
 — v. Falkenstein 475. 477.
 Voghera siehe Levi.
 Volhard 267. 278. 299.
 Volpino siehe Barbieri.
 Vondracek 98. 229. 327. 565.
 Votocek 124.
 Vries, de 195. 404. 406.
 Waage siehe Guldberg.
 Wachs siehe Goldschmidt.
 Waale, de siehe Vandeveld.
 Waghal 256.
 Wagner 212. 232. 465.
 — Julius 187. 231. 241. 243. 269. 468.
 Walbum siehe Madsen.
 Wald 280.
 Walden 516.
 Walker 95. 447.
 — u. Kay 380. 481.
 — siehe Appleyard.
 — siehe Ramsay.
 Wallach 113.
 Walter 124.
 Walther siehe Pawlow.
 Walton 143. 520. 525.

- Walton siehe Bredig
 Wanklyn 448. 473
 Warburg 416.
 — O. 510.
 Warder 96.
 Warren 404.
 — de la Rue u. Muller 447.
 Waitenberg u. Löwenstein 478.
 — siehe Connstein.
 Wautha 434.
 — u. Cailletet 434.
 Wassermann 422.
 — siehe Scholtz.
 Wassiliew, Alexandra siehe Coehn
 Wassiljew, Alexandra siehe Coehn
 Waters siehe Falk.
 Watson 397. 457.
 Weber 205
 — siehe Rumbach
 — W. 100
 Wedemeyer 363
 Weger 589.
 Wegscheider, R. 96. 98. 99. 106. 107.
 108. 190. 191. 223. 462. 498. 501.
 502. 504.
 Weigert 394. 398. 418. 585.
 — siehe Luther.
 Weindl 540. 542.
 Weinmayr 457.
 — siehe Bredig.
 Weinstein u. Wenger 373
 Weißberg 128
 — siehe Engler
 Weldon 475. 476.
 Wells siehe Richards, Th. W.
 Weltzien 73. 120. 182.
 Wender, N. 260. 262.
 Wenger 373.
 — siehe Weinstein.
 Wentworth 375.
 Werner 462. 496.
 Weselsky 447.
 Westphal siehe Konnck, de
 Wetzlar 80.
 — siehe Keir.
 Wheeler siehe Bone.
 Whetham 468.
 White u. Melville 356.
 Whitney 442.
 — siehe Noyes.
 Whittel 369.
 Wieselhaus 474.
 Wicke 245
 Wiedemann u. Schmidt 419.
 Wiederhold 472.
 Wiener 82.
 Wignand 72.
 Wigg 425. 475.
 Wijs 169. 180.
 Wild 32.
 Wild u. Harker 402.
 — siehe Engler.
 Wilde, v. 425.
 Wildermann 219. 349. 400. 486. 501.
 Wilfarth 476.
 Wilhelms siehe Manchoth.
 Wilhelmy 97. 161. 178.
 Wilke 432. 457.
 — siehe Bredig.
 Wilkes siehe Purvis.
 Will u. Bredig 144.
 — siehe Varrentrapp
 Willgerodt 448. 460. 508.
 Williams 425.
 Williamson 117. 118. 483.
 Willis 59.
 Wills u. Donald 23.
 Willstätter 69. 70. 268.
 — u. Bruce 69. 70.
 — u. Kametaka, Tokubei 69. 70.
 — u. Mayer 70.
 — u. Veraguth 69.
 Wilm 87. 79.
 Wilmore siehe Rothmund.
 Wilson 70. 71. 382.
 — siehe Hughes.
 — siehe Mason
 Windisch siehe Green.
 Winkelmann 65.
 Winkler 68. 374. 481. 432.
 — Cl. 285. 286. 288. 299. 474.
 Winnich, v. 569.
 Wintelen 122. 432.
 Winther 144. 222. 510.
 Wislicenus 119. 200. 204. 445. 447.
 474.
 — H. 448. 444.
 — H. u. Kaufmann, L. 282. 445.
 — W. 441.
 Witt 372.
 Witz 465.
 Wohler, F. 17. 21. 36. 53. 54. 120. 188.
 250. 409
 — u. Mahla 432. 473.
 — u. Schwarz 491.
 — siehe Liebig
 — Lothar 67. 125. 126. 132. 232. 240.
 311. 432.
 — —, Foß u. Plüdemann 132. 238.
 432.
 — — u. König 432.
 — — siehe Engler.
 Wognitz 98.
 Wohl 104. 284. 375. 444.
 Wohlers siehe Riesenfeld.
 Wohlgemuth 534.
 Woker, Gertrud 128. 206. 257. 258.
 292. 293. 391. 515. 550. 555.
 — siehe Kostaneck, v.
 Wolf u. Stoecklin 521.

Wolff 15. 435.
 — u. Fernbach 570.
 — siehe Smits.
 Wolgast siehe Michael
 Wolkow siehe Baumann.
 Wollaston 26. 401.
 Wolkerson 458
 Wood 402.
 Woy 308.
 Wright 482.
 Wrinkle 294.
 Wroblewski 85. 568. 570.
 Wühner 98.
 Wulff 284 460.
 Wurster 192 252.
 Wurts 73. 466. 475 478
 Wuttig 13
 Yardley 897.
 Yoschida 549.
 Young 818 822.
 Yukata, Teruchi siehe Abderhalden.

Zacharias 384
 Zacconi siehe Kablukoff.
 Zaleski u. Israillsky 529.
 Zanetti siehe Baxte
 Zanichelli siehe Purgotti.
 Zawidsky 559.
 Zehnder 402.
 Zeise 22.
 Zelinsky 70.
 — u. Gutt 70.
 Zellers 558
 Zengelis 107.
 Zimmermann 281. 243.
 — A. 522
 — Cl 268. 269. 275. 302.
 — F. siehe Schenck.
 Ziegler 888. 545.
 Zittings, v. 97.
 Zoppellari siehe Carrara.
 Zsigmondy 888.
 Zuns 531.